

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

28

(11)Publication number : 08-259784

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

C08L 63/00

C08G 59/34

H01B 3/40

H05K 3/28

H05K 3/46

(21)Application number : 07-081947

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 14.03.1995

(72)Inventor : KATAOKA HIDEAKI
YUDA HIDEKO
KAMIYA SHIGEMITSU
YAMAMOTO MASAHIDE
ISHIZUKI YOSHIKATSU
YONEDA YASUHIRO
MIZUTANI DAISUKE
YOKOUCHI KISHIO

(30)Priority

Priority number : 06 69124	Priority date : 14.03.1994	Priority country : JP
06 69125	14.03.1994	JP
06185415	14.07.1994	JP
07 28766	25.01.1995	JP

(54) EPOXIDIZED CYCLOOLEFIN-BASED RESIN COMPOSITION AND INSULATING MATERIAL
USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin compsn. which can form a thin film excellent in heat resistance, solvent resistance, low water absorption properties, electrical insulating properties, adhesive properties, chemical resistance, etc., by incorporating a specific cycloolefin-based resin and a cross-linker into the compsn.

CONSTITUTION: This compsn. contains an epoxidized cycloolefin-based resin, pref. an epoxidized thermoplastic norbornene-based resin (e.g. one obtd. by hydrogenating a polymer obtd. by the ring-opening polymn. of 6-methyl-1,4; 5,8-dimethano-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalene), and a cross-linker, pref. a thermally activated curative or a photoreactive substance, [e.g. 4,4'-bisazidobenzal(4-methyl)cyclohexanone].

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A resin composition containing cyclic olefin system resin which has an epoxy group, and a cross linking agent.

[Claim 2]The resin composition according to claim 1 whose cyclic olefin system resin is thermoplastic norbornene system resin.

[Claim 3]The resin composition according to claim 1 or 2 which is a hardening agent or a photoactive substance to which a cross linking agent demonstrates the capability with heating.

[Claim 4]A bridge construction thing produced by constructing a bridge in the resin composition according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 5]An insulating material containing the resin composition according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 6]An insulating material which constructs a bridge in the resin composition according to claim 1, 2, or 3.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention about the resin composition which constitutes the insulating material which can form the thin film excellent in heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, adhesion, chemical resistance, etc., and this insulating material, It is related with the resin composition which constitutes the exaggerated coating material or the layer insulation material and this exaggerated coating material, or layer insulation material used for the circuit board used especially for various electric appliances, electronic parts, and a semiconductor device. However, the insulating material of this invention is not limited to use of the above technical fields, can be used in various fields taking advantage of the characteristics, such as the above outstanding heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, and chemical resistance, and is used especially for formation of a thin film.

[0002]

[Description of the Prior Art]The semiconductor in the electronics industry field, IC, a hybrid IC, As insulating materials, such as an exaggerated coating material used for a printed wired board, a display device, a display piece, etc., or layer insulation material, various things, such as a passivation film, a solder resist, resist for plating, layer insulation material, and a moisture-proof protective film, are known. As for these insulating materials, highly-efficient-izing and high-reliability have been desired more with the miniaturization of electronic parts in recent years, densification, or improvement in the speed. Conventionally, as a resin composition which constitutes these insulating materials, an epoxy resin system constituent, polyimide system resin, or a polybutadiene system constituent is known. However, an epoxy resin and polyimide resin had a problem in respect of moisture resistance, and polybutadiene system resin had a problem in respect of the heat resistance of what has good moisture resistance. As a solder resist or an object for plating for resist, in connection with densification, such as wiring, etc., photosensitivity is given and the thing in which micro processing is possible has been needed in recent years. In order to satisfy the characteristic required for insulating materials, such as the above exaggerated coating materials or layer insulation material, a new material is desired, and use of the cyclic olefin system resin which has a good electrical insulating characteristic with heat resistance can be considered. However, since cyclic olefin system resin was thermoplastics, there were problems, like that adhesion with inorganic materials, such as that heat resistance is not necessarily enough and silicon, is not enough and when multilayering, a lower layer will be invaded with a solvent. As conventional technology for solving such a problem, For example, in the copolymer of a norbornene type monomer and ethylene, the method of improving heat resistance, solvent resistance, etc. is proposed sulfur bridge construction, organic peroxide bridge construction, electron beam bridge construction, or by carrying out radiation-induced crosslinking (JP,62-34924,A). However, it became clear that there was a problem in application to insulating materials, such as an exaggerated coating material or layer insulation material, from which point [need / sulphuric remains the preservation stability of blend liquid, and great plant-and-equipment investment / these methods].

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention by providing the resin composition which constitutes the insulating material and these insulating materials which can form the thin film excellent in heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation,

adhesion, chemical resistance, etc., such as an exaggerated coating material or layer insulation material. It aims at solving the problem of the above insulating materials.

[0004]

[Means for Solving the Problem] If this invention persons make a resin composition which made resin which introduced an epoxy group into cyclic olefin system resin represented with thermoplastic norbornene system resin distribute a cross linking agent construct a bridge after thin film forming. By low water absorption property, without spoiling the good electrical property of cyclic olefin system resin and by using a photoactive compound as that an insulator layer excellent in heat resistance, solvent resistance, electric insulation, adhesion, and chemical resistance can be formed, and a cross linking agent. It finds out that it is possible to also give photosensitivity furthermore, and came to complete this invention. That is, the 1st and the 2nd are related with cyclic olefin system resin which has an epoxy group of this invention at a cross linking agent, a resin composition which blended a bridge construction auxiliary agent and other additive agents if needed further, and its bridge construction thing. The 3rd of this invention is related with insulating materials containing said 1st and 2nd constituents, such as an exaggerated coating material or layer insulation material. The 4th of this invention is related with insulating materials which construct a bridge in said 1st or 2nd constituent, such as an exaggerated coating material or layer insulation material.

[0005] As cyclic olefin system resin used by this invention, a hydrogenation thing of random addition type copolymers of a polymer of a norbornene type monomer, a norbornene type monomer, and other monomers with copolymerizable alpha olefins and these (**) polymers, etc. can be mentioned, for example. These cyclic olefin system resin can be manufactured by the publicly known polymerizing method, and the polymerization has an addition condensation method and a ring-opening-polymerization method for having used an endocyclic double bond of a NORUBONEN type monomer. Hereafter, it illustrates still in detail about a kind of cyclic olefin system resin used by this invention. (a) An addition copolymer of the resin (b) norbornene type monomer, and ethylene and alpha olefins which hydrogenated a ring breakage (**) polymer of a norbornene type monomer, Or an addition (**) polymer of a norbornene type monomer produced by making carry out the addition (**) polymerization of the resin (c) norbornene type monomer which hydrogenated this copolymer, Or the ring breakage (**) polymer (e) norbornene type monomer and nonconjugated diene of the resin (d) norbornene type monomer which hydrogenated this addition (**) polymer, The resin above (a), (b), and (c) acquired by hydrogenating the addition copolymer (f) aforementioned (e) polymer with other monomers if needed, [and] It is thermoplastic saturation norbornene system resin, and the above (d) and (e) is thermoplastic norbornene system resin which has a carbon-carbon double bond in intramolecular. Cyclic olefin system resin which has an epoxy group used by a method of this invention can be obtained by introducing an epoxy group into cyclic olefin system resin like the above by a reaction of degeneration. As a reaction of degeneration. [whether the grafting reaction of the epoxy group content unsaturated monomer is carried out, for example to thermoplastic saturation norbornene resin of (i) aforementioned (a), (b), and (c), and] Or epoxidation by epoxidation agents, such as a peroxy acid and hydroperoxide, etc. can perform to thermoplastic norbornene system resin which has a carbon-carbon double bond in intramolecular of (ii) aforementioned (d) and (e) directly. Cyclic olefin system resin which has an epoxy group used by this invention, An epoxy group by resin which it has in an inside of a chain, a side chain, or an end piece the number average molecular weight (GPC analytical value which uses cyclohexane as a solvent), 5000-200,000 — it is a thing of 8000-100,000 preferably, and content of an epoxy group is polymer or a resin weight reference on the basis of oxygen weight of an epoxy group, and is 0.1 to 3% of the weight of a rate preferably 0.05 to 5% of the weight. [usually,] A manufacturing method of cyclic olefin system resin which has said epoxy group is explained still in detail below.

[0006] (i) Manufacture thermoplastic saturation norbornene system resin by graft-ized point ** of an epoxy group content unsaturated monomer, and the following various methods.

(a) Titanium and a tungsten compound are made into a catalyst by a publicly known ring-opening-polymerization method, The ring breakage (**) polymerization at least of a kind of above-mentioned norbornene type monomer is carried out, a ring breakage (**) polymer is manufactured, subsequently a carbon-carbon double bond in said ring breakage (**) polymer is hydrogenated by the usual hydrogenation method, and thermoplastic saturation norbornene system resin is manufactured.

(b) At least a kind of NORUBONEN type monomer and unsaturated monomers, such as ethylene and

alpha olefins, If addition copolymerization is carried out by a publicly known method using a transition metal compound (for example, titanium compound) / aluminium compound system catalyst, a copolymer is obtained and there is necessity, this copolymer will be hydrogenated and thermoplastic saturation norbornene system resin will be manufactured.

(c) A kind of norbornene type monomer is used for a transition metal compound (for example, titanium compound) / aluminium compound system catalyst, or a catalyst of a palladium system at least, An addition (**) polymerization is carried out by a publicly known method, an addition (**) polymer is manufactured, an addition (**) polymer obtained if needed is hydrogenated, and thermoplastic saturation norbornene system resin is manufactured. In that case, after a polymerization (**), it hydrogenates and the above (b) and a polymer (**) of (c) are saturated, although a carbon-carbon double bond exists in intramolecular depending on a kind of norbornene type monomer to be used. a hydrogenation rate in these resin -- from a viewpoint of heat resistance or photodegradation-proof nature -- usually -- it is not less than 99% more preferably not less than 95% not less than 90%.

[0007]The grafting reaction of the epoxy group content unsaturated monomer is carried out to the thermoplastic saturation norbornene system resin (a), (b), or (c) manufactured as mentioned above, and an epoxy group is introduced into it. A method to which a grafting reaction makes resin and an epoxy group content unsaturated monomer react in a solution using radical generators, such as peroxide (solution technique), Or it can carry out by a method (scorification) to which carry out melt kneading of resin, an epoxy group content unsaturated monomer, and the radical generator, and they are made to react.

(ii) Direct epoxidation (d) A ring breakage (**) polymer produced by carrying out the ring breakage (**) polymerization of a kind of norbornene type monomer at least, and (e) -- an addition copolymer produced by carrying out copolymerization of other copolymerizable unsaturated monomers a kind of norbornene type monomer, nonconjugated diene, and if needed at least has a carbon-carbon double bond in intramolecular. An epoxy group can be introduced by making an epoxidation agent act on these thermoplastic saturation norbornene system resin. Under the present circumstances, peroxy acids and hydro-peroxide can be raised as an epoxidation agent to be used. As peroxy acids, there are peracetic acid, perbenzoic acid, trifluoroperacetic acid, etc., for example. Among these, peracetic acid is manufactured in large quantities industrially, can be obtained cheaply, and since stability is also high, it is a desirable epoxidation agent. As hydro-peroxide, there are hydrogen peroxide, tertiary-butyl hydro-peroxide, cumene peroxide, etc. An epoxidation reaction can be performed by a publicly known method, and cyclic olefin system resin which has the target epoxy group by this can be obtained.

[0008]As a cyclic olefin system monomer used in order to manufacture cyclic olefin system resin used by this invention, A norbornene type monomer currently indicated by JP,3-14882,A, JP,3-122137,A, JP,2-227424,A, and JP,2-276842,A can be mentioned. As a norbornene type monomer, for example Norbornene, a dicyclopentadiene, Dimethano octahydronaphthalene, dimethano cyclopentadieno naphthalene, An addition of 3 - a tetramer, a cyclopentadiene, tetrahydro indene, etc. of a cyclopentadiene; Alkyl of these norbornene type compound, Alkylidene, an aromatic substitution derivative; polar group substituted derivatives, such as halogen of substitution or an unsubstituted norbornene type compound, a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imido group, and a silyl group, etc. can be mentioned. As a norbornene type monomer, more specifically, For example, 2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5,5-dimethyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-butyl-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-carbomethoxy-2-norbornene, 5-cyano 2-norbornene, 5-methyl-5-carbomethoxy-2-norbornene, 5-phenyl-2-norbornene, 5-phenyl-5-methyl-2-norbornene; A dicyclopentadiene, 2,3-dihydrodicyclopentadiene; 6-methyl-1,4:5,8-dimethano- 1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 6-ethyl-1,4:5,8-dimethano- 1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 2,3-cyclopentadieno naphthalene and 6-ethylidene-1,4:5,8-dimethano- 1,4,4 a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalene and 6-chloro-1,4:5,8-dimethano- 1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 6-cyano 1,4:5,8-dimethano- 1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 6-pyridyl 1,4:5,8-dimethano- 1,4,4a,5,6, 7,8,8a-octahydronaphthalene, 6-carbomethoxy-1,4:5,8-dimethano- 1,4,4 a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalene; 1,4:5,8-dimethano- 1,2,3,4,4 a,5,8,8a-octahydro 2,3-cyclopentadieno naphthalene, 1,4: 5,10: 6,9-trimethano 1,2,3,4,4 a,5,5 a,6,9,9 a,10,10a-dodecahydro-2,3-cyclopentadieno anthracene; A 1,4-methano-1,4,4 a,4 b,5,8,8 a,9a-

octahydro fluorene, 5,8-methano-1,2,3,4,4 a,5,8,8a-octahydro 2,3-cyclopentadieno naphthalene etc. can be mentioned. These norbornene type monomers are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. Also in these, dimethano octahydronaphthalene, such as the 6-methyl-1,4:5,8-dimethano- 1, 4, 4a, 5, 6, 7, and 8 and 8a-octahydronaphthalene (MTD). A dicyclopentadiene (DCP), 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), and two or more sorts of these mixtures are preferred.

[0009]As said norbornene type monomer and a copolymerizable unsaturated monomer, Ethylene, propylene, 1-butene, a 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra decene, 1-hexa decene, Alpha olefins, such as 1-icosene; Cyclopentene, a cyclohexene, Alicyclic olefins, such as 3,4-dimethylcyclopentene, 3-methylcyclohexene, and a 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene, Norbornene type alicyclic olefin; 1,4-hexadiene of **, such as vinyl aromatic compounds, such as styrene and alpha-methylstyrene, and 3a,5,6,7a-tetrahydro 4,7-methano-1H-indene, 1,6-octadien, 2-methyl-1,5-hexadiene, the 6-methyl-1, 5-heptadiene, 7-methyl-1,6-octadien, cyclohexadiene, a dicyclopentadiene, Methyl tetrahydro indene, divinylbenzene, 1,5-hexadiene, nonconjugated diene; 2-propenyl-2,5-norbornadiene like norbornadiene, 1,3,5-octatrien, The trien like 1,4,9-decatrien can be illustrated. When manufacturing an addition copolymer of a norbornene type monomer / nonconjugated diene, or an addition copolymer of norbornene type monomer / nonconjugated diene/and other unsaturated monomers, it can replace with nonconjugated diene like the above, and norbornene type nonconjugated diene can also be used. As such norbornene type nonconjugated diene, For example, 5-vinyl norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), 5-methylene-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 6-chloromethyl 5-isopropenyl-2-norbornene, etc. can be mentioned. Therefore, as an addition copolymer (e) like the above, MTD/ENB/ethylenic copolymer is included, for example. When carrying out copolymerization of a norbornene type monomer and these unsaturated monomers, the amount of these unsaturated monomers used can be suitably defined according to a kind of unsaturated monomer, the physical properties of copolymerization to generate, etc. a case where ethylene is used as an unsaturated monomer -- the amount of ethylene used -- usually -- less than 80 mol % -- desirable -- less than 70 mol % -- it is less than 60 mol % more preferably. a case where copolymerization of the unsaturated monomers other than ethylene is carried out for refining of molecular weight regulation or resin -- these unsaturated monomers -- usually -- less than 30 mol % -- desirable -- less than 20 mol % -- it is more preferably used at a rate not more than 10 mol %.

[0010]As an epoxy group content unsaturated monomer, specifically, For example, glycidyl ester of unsaturation monocarboxylic acid, such as glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, and p-styryl carboxylic acid glycidyl; bicyclo [maleic acid, itaconic acid, citraconic acid, butene tricarboxylic acid and / ****-] 2, [2, 1] Bicyclo [hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic acid and / ****-] 2, [2, 1] Monoglycidyl ester or poly glycidyl ester species of unsaturation polycarboxylic acid, such as hept 5-ene- 2-methyl-2,3-dicarboxylic acid; Allyl glycidyl ether, 2-methyl allyl glycidyl ether, glycidyl ether of o-allylphenol, Glycidyl ether of m-allylphenol, glycidyl ether of p-allylphenol, Glycidyl ether of isopropenylphenol, glycidyl ether of o-vinylphenol, Unsaturation glycidylethers; 2-(o-vinylphenyl) ethylene oxide, such as glycidyl ether of m-vinylphenol, and glycidyl ether of p-vinylphenol, 2-(p-vinylphenyl) ethylene oxide, 2-(o-allylphenyl) ethylene oxide, 2-(p-allylphenyl) ethylene oxide, 2-(o-vinylphenyl) propylene oxide, 2-(p-vinylphenyl) propylene oxide, 2-(o-allylphenyl) propylene oxide, 2-(p-allylphenyl) propylene oxide, p-glycidyl styrene, a 3,4-epoxy-1-butene, a 3,4-epoxy-3-methyl-1-butene, 3,4-epoxy-1-pentene, 3,4-epoxy-3-methyl-1-pentene, a 5,6-epoxy-1-hexene, vinylcyclohexene monoxide, allyl-2,3-epoxy cyclopentylether, etc. are illustrated.

[0011]As cyclic olefin system resin which has an epoxy group of this invention, It may be independent, epoxy content cyclic olefin system resin by above-mentioned various methods can be combined and used, and it may be a mixture of epoxy content cyclic olefin system resin and cyclic olefin system resin which does not contain epoxy. Cyclic olefin system resin which has these epoxy groups, May contain functional groups, such as a hydroxyl group, an ester group, an organic silicon group, and a carboxylic acid group, besides an epoxy group, and by request. antiaging agent [, such as a phenol system and the Lynn system,]; -- heat deterioration inhibitors [, such as a phenol system,]; -- UV stabilizer [, such as a benzophenone series,]; -- various additive agents, such as sprays-for-preventing-static-electricity [, such as an amine system,],, may be added. Other resin, rubber, a filler, etc. can also be mixed and used in the range which does not spoil the purpose of this invention.

[0012]** Generally a cross linking agent used in order to make thermoplastic cyclic olefin system resin which has an epoxy group by cross linking agent this invention construct a bridge is known as a cross linking agent, and a hardening agent, a photoactive substance, etc. which demonstrate the capability with heating can be used for it. A hardening auxiliary agent and a bridge construction auxiliary agent like a sensitizer suitable for such a cross linking agent can also be added. As for a hardening agent which carries out crosslinking reaction of the thermoplastic cyclic olefin system resin which has an epoxy group, and deals in it with heating, aliphatic polyamine, alicyclic polyamine, aromatic polyamine, screw azide, an acid anhydride, dicarboxylic acid, polyhydric phenol, polyamide, etc. are mentioned as an epoxy resin hardener. as such a hardening agent — aliphatic polyamine; diaminocyclohexane [such as hexamethylenediamine, triethylenetetramine, diethylenetriamine, and tetraethylenepentamine,] and 3(4)8(9)-bis(aminomethyl)tricyclo [5,2,1, 0², 6] Deccan; 1,3-(diaminomethyl) cyclohexane, MENSENJI amine, Isophoronediamine, N-aminoethyl piperazine, bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methane, Alicyclic polyamine, such as bis(4-aminocyclohexyl)methane; 4,4'-diamino diphenyl ether, 4,4'-diaminodiphenylmethane, alpha, and alpha'-bis(4-aminophenyl)-1,3-diisopropylbenzene, alpha and alpha'-bis(4-aminophenyl)-1,4-diisopropylbenzene, Non [such as 4,4'-diaminodiphenyl sulfone and a meta-phenylenediamine / aromatic polyamine; 4,4'-screw azide benzal (4-methyl) cyclohexane], 4,4'-diazido CULCON, 2,6-bis(4'-azide benzal) cyclohexanone, 2,6-bis(4'-azide benzal)-4-methyl-cyclohexanone, 4,4'-diazide diphenyl sulfone, 4, and 4'-diazide diphenylmethane, Screw azides, such as a 2,2'-diazido stilbene; Phthalic anhydride, pyromellitic dianhydride, a benzophenone tetracarboxylic anhydride, a NAJIKKU acid anhydride, a 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid anhydride, Acid anhydrides, such as maleic anhydride modified polypropylene and maleic anhydride denaturation cyclic olefin system resin; Fumaric acid, Dicarboxylic acid, such as phthalic acid, maleic acid, trimellitic acid, and himic acid; Phenol novolak resin, Polyhydric phenol, such as cresol novolak resin; Nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 11, Nylon 612, Nylon 12, Nylon 46, N-methoxymethylated polyamide, Polyamide [such as polyhexamethylene diamine terephthalamide and polyhexamethyleneisophthalamide,]; etc. are mentioned. These may also use a kind as two or more sorts of mixtures. Also in these, aliphatic series system polyamine and aromatic system polyamine are [that it is easy to make it distribute uniformly] preferred. It is also possible to blend a hardening auxiliary agent if needed and to raise efficiency of crosslinking reaction. Loadings of said hardening agent are preferably used in the range of one to 20 weight section 0.1 to 30 weight section to cyclic olefin system resin 100 weight section from a field etc. of measuring a physical-properties improvement of a bridge construction thing which is made to perform crosslinking reaction efficiently and is obtained, and economical efficiency, although there is no restriction in particular. Since the characteristics, such as the electrical property of resin which constructed the bridge when bridge construction did not take place easily when there was too little quantity of a hardening agent, sufficient solvent resistance and heat resistance could not be obtained and it was too large, a water resisting property, and moisture resistance, fall, it is not desirable. As a hardening auxiliary agent, amines, such as pyridine, benzyldimethylamine, triethanolamine, triethylamine, and imidazole derivatives, etc. are illustrated, and a cure rate is adjusted, or it is added in order to improve efficiency of crosslinking reaction further. Loadings of a hardening auxiliary agent are preferably used in the range of one to 20 weight section 0.1 to 30 weight section to cyclic olefin system resin 100 weight section, although there is no restriction in particular.

[0013] There are a method of mixing a hardening auxiliary agent in a resin solution as a method of distributing uniformly to cyclic olefin system resin which has an epoxy group a hardening agent or if needed, dissolving and distributing it, and removing a solvent to it, a method of mixing and distributing, after resin has fused, etc. As directions of these heat cross-linking cyclic olefin system resin compositions, the cast of the resin solution is carried out, and it is used, considering it as a film or fusing at temperature whose temperature or bridge construction speed which does not construct a bridge is slow enough. A solvent of a resin solution is not limited especially as long as resin is dissolved, for example, toluene, xylene, ethylbenzene, trimethyl benzene, chlorobenzene, a decalin, a tetralin, etc. can be used for it. In a method of carrying out melting of the resin and adding a hardening agent, melting, mixing, and distribution must be able to be performed at temperature from which crosslinking reaction does not occur, and this method cannot be used depending on combination. Also in a method of adding to a resin solution, when heating in order to remove a solvent, it is necessary to carry out temperature setting so that bridge construction may not take

place. After fabricating a cyclic olefin system resin composition which has these epoxy groups in shape of a request of a film etc., it can be used as a bridge construction thing with heating beyond a room temperature. Although 30 °C – 400 °C are 100 °C – 350 °C preferably as a temperature although optimal conditions change with kinds of hardening agent, and it will be 10 minutes – about 5 hours preferably as time on several seconds – the 1st, it is not limited to in particular this.

[0014] In this invention, a photoactive compound can be used as a cross linking agent. With a photoactive compound here, by the exposure of active light, such as ultraviolet rays, such as g line, h line, and i line, a far ultraviolet ray, x line, and an electron beam. It reacts to this cyclic olefin resin, especially if it is a substance which generates a bridged compound, it is not limited, but an aromatic system screw azide compound, an optical amine generating agent, a photo-oxide generating agent, etc. are mentioned, for example. Hereafter, an aromatic system screw azide compound, an optical amine generating agent, and a photo-oxide generating agent are explained concretely.

(i) As an example of an aromatic system screw azide compound aromatic system screw azide compound, 4,4'-diazido CULCON, 2,6-bis(4'-azide benzal)cyclohexanone, 2,6-bis(4'-azide benzal)4-methylcyclohexanone, 4,4'-diazide diphenyl sulfone, 4,4'-diazido benzophenone, 4,4'-diazide diphenyl, 2,2'-diazido stilbene, 4,4'-diazido 3,3'-dimethyldi phenyl, 2,7-diazido fluorene, 4, and 4'-diazide diphenylmethane etc. are mentioned as an example of representation. These can be used even if it also combines two or more sorts of kinds.

(ii) As an example of an optical amine generating agent light amine generating agent, o-nitro benzyloxy carbonyl *-****-* of aromatic amine or fatty amine, They are illustrated by 2,6-dinitro benzyloxy carbonyl *-****-* or alpha, and alpha-dimethyl- 3,5-dimethoxy benzyloxy carbonyl *-****-* object etc., and specifically, Aniline, cyclohexylamine, piperidine, hexamethylenediamine, TORIECHI rente truck amine, 1,3-(diaminomethyl) cyclohexane, 4,4'-diamino diphenyl ether, 4,4'-diaminodiphenylmethane, An o-nitro benzyloxy carbonyl *-****-* [, such as a phenylenediamine,], 2,6-dinitro benzyloxy carbonyl *-****-* or alpha, and alpha-dimethyl- 3,5-dimethoxy benzyloxy carbonyl *-****-* object is mentioned. These can be used even if it also combines two or more sorts of kinds.

[0015](iii) A photo-oxide generating agent photo-oxide generating agent is a substance which generates Broensted acid or Lewis acid by the exposure of active light, For example, onium salt, a halogenated organic compound, a quinone diazide compound, An alpha and alpha-bis(sulfonyl) diazomethane system compound, an alpha-carbonyl alpha-sulfonyl diazomethane system compound, sulfone compounds, an organic acid ester compound, an organic acid amide compound, an organic acid imide compound, etc. are mentioned. As an example of onium salt, un-replacing, an alkyl group replaced symmetrically or asymmetrically, Diazonium salt, ammonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, arsonium salt, oxonium salt, etc. which have an alkenyl group, an aralkyl group, an aromatic group, and a heterocycle-like group are mentioned. If it is a compound which can form an opposite anion as an example of an opposite anion of these onium salt, it is not limited in particular, but boron acid, arsenic acid, phosphoric acid, antimonie acid, sulfonic acid, carboxylic acid, or these halogenides are mentioned. If a halogenated organic compound is a halogenide of an organic compound, there will be no restriction in particular, and various kinds of publicly known compounds are possible, and as an example, A containing halogen oxadiazole system compound, containing halogen triazine compound, A containing halogen acetophenone series compound, a containing halogen benzophenone series compound, A containing halogen sulfo KISAIDO system compound, a containing halogen sulfone series compound, A containing halogen thiazole system compound, a containing halogen oxazol system compound, Various compounds, such as a containing halogen triazole compound, a containing halogen 2-pyrone system compound, a containing halogen aliphatic hydrocarbon compound, a containing halogen aromatic hydrocarbon compound, other containing halogen heterocycle-like compounds, and a sulfenyl halide system compound, are mentioned.

[0016] Furthermore, as a halogenated organic compound, tris (2, 3-dibromopropyl) phosphate, Tris (2,3-dibromo-3-chloropropyl) phosphate, chloro tetrabromo ethane, Hexachlorobenzene, hexabromobenzene, a hexabromocyclododecane, Hexabromobiphenyl, tribromophenyl allyl ether, tetrachlorobisphenol A, Tetrabromobisphenol A, bis(bromoethyl ether)tetrabromobisphenol A, Bis (chloroethyl ether)tetrachlorobisphenol A, tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate, 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propane, Halogen-containing fire retardant, such as 2,2-bis(4-hydroxyethoxy-3,5-dibromophenyl)propane, Dichlorodiphenyltrichloroethane, benzene hexachloride, Pentachlorophenol,

2,4,6-trichlorophenyl-4-nitrophenyl ether, 2,4-dichlorophenyl 3'-methoxy-4'-nitrophenyl ether, acetic acid, 4,5,6,7-tetrachloro fthalide, 1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol, 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2, 2, and 2-trichloroethanol, Organic chloro system agricultural chemicals, such as an ethyl-4,4-dichloro benzoate, a 2,4,5,4'-tetra chlorodiphenyl sulfide, and 2,4,5,4'-tetrachloro diphenylsulfone, etc. are mentioned. As an example of a quinone diazide compound, 1,2-benzoquinone diazido 4-sulfonic ester, 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic ester, 1,2-naphthoquinonediazide 5-sulfonic ester, 1,2-naphthoquinonediazide 6-sulfonic ester, 2,1-naphthoquinonediazide 4-sulfonic ester, 2,1-naphthoquinonediazide 5-sulfonic ester, 2,1-naphthoquinonediazide 6-sulfonic ester, Sulfonic ester of other quinone diazide derivatives, 1,2-benzoquinone diazido 4-sulfonic acid chloride, 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid chloride, 1,2-naphthoquinonediazide 5-sulfonic acid chloride, 1,2-naphthoquinonediazide 6-sulfonic acid chloride, 2,1-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid chloride, o-quinone azide compounds, such as 2,1-naphthoquinonediazide 5-sulfonic acid chloride, 2,1-naphthoquinonediazide 6-sulfonic acid chloride, and sulfonic acid chloride of other quinone azido derivatives, are mentioned.

[0017]As an example of an alpha and alpha-bis(sulfonyl)diazomethane system compound, alpha and alpha-bis(sulfonyl)diazomethane etc. which have un-replacing, an alkyl group replaced symmetrically or asymmetrically, an alkenyl group, an aralkyl group, an aromatic group, and a heterocycle-like group are mentioned. As an example of an alpha-carbonyl alpha-sulfonyl diazomethane system compound, alpha-carbonyl alpha-sulfonyl diazomethane etc. which have un-replacing, an alkyl group replaced symmetrically or asymmetrically, an alkenyl group, an aralkyl group, an aromatic group, and a heterocycle-like group are mentioned. As an example of sulfone compounds, sulfone compounds, a disulfon compound, etc. which have un-replacing, an alkyl group replaced symmetrically or asymmetrically, an alkenyl group, an aralkyl group, an aromatic group, and a heterocycle-like group are mentioned. As an example of organic acid ester, carboxylate which has un-replacing, an alkyl group replaced symmetrically or asymmetrically, an alkenyl group, an aralkyl group, an aromatic group, and a heterocycle-like group, sulfonic ester, etc. are mentioned. As an example of organic acid amide, carboxylic amide, sulfonic acid amide, etc. which have un-replacing, an alkyl group replaced symmetrically or asymmetrically, an alkenyl group, an aralkyl group, an aromatic group, and a heterocycle-like group are mentioned. As an example of organic acid imide, carboxylic acidimide, sulfonic acidimide, etc. which have un-replacing, an alkyl group replaced symmetrically or asymmetrically, an alkenyl group, an aralkyl group, an aromatic group, and a heterocycle-like group are mentioned. It may be split by the exposure of such active light, and a compound which can generate acid may be independent, or two or more sorts may be mixed and it may be used.

[0018]An addition of these photoactive compounds makes a reaction with this cyclic olefin resin perform efficiently, although there is no restriction in particular, It is preferably used in the range of one to 20 weight section 0.1 to 30 weight section to cyclic olefin system resin 100 weight section from fields, such as not spoiling the physical properties of bridge construction resin obtained by maintaining a developing characteristic good, and economical efficiency. If a reaction with cyclic olefin resin will not occur easily if there are too few additions of a photoactive substance, sufficient sensitivity and contrast cannot be acquired and it is too large, since the characteristics, such as the electrical property of a resin part which constructed the bridge, a water resisting property, and moisture resistance, fall, it is not desirable. Although first carrying out heat cure of the photosensitive resin composition which consists of cyclic olefin system resin which has said epoxy group first, and a photoactive compound in this invention, carrying out optical bridge construction behind, and obtaining a bridge construction hardened material is also considered, In this case, there is a problem that pattern formation is impossible by the solvent developing-negatives method, and it is not desirable. A photoactive compound said optical bridge construction hardened material of this invention with a portion which is not an epoxy group of cyclic olefin system resin which has said epoxy group by the exposure of active light mainly, Or it reacts to some epoxy groups, a bridge is constructed, and photosensitivity is given, and it is surmised whether does a reaction with cyclic olefin system resin which has said epoxy groups including an epoxy group with heating progress further, and heat resistance of this optical bridge construction hardened material improves.

[0019]In a photosensitive resin composition of this invention, a sensitizer, preservation stabilizer, etc. can be added according to a request. As an example of a sensitizer, benzophenone, anthraquinone, 1,2-naphthoquinone, 1,4-naphthoquinone, benzanthrone, p,p'-tetramethyldiaminobenzophenone,

Carbonyl compounds, such as chloranil, nitrobenzene, p-dinitrobenzene, Aromatic hydrocarbon, such as nitro compounds, such as 2-nitrofluorene, anthracene, and a chrysene, Although nitrogen compounds, such as sulfur compounds, such as diphenyldisulfide, a nitroaniline, a 2-chloro-4-nitroaniline, 5-nitro 2-toluidine, and tetracyanoethylene, etc. can be mentioned, it is not limited to these. As an example of preservation stabilizer, hydroquinone, methoxy phenol, Hydroxy aromatic compounds, such as p-t-butylcatechol and 2,6-di-t-butyl-p-cresol, Amines, such as quinone, such as benzoquinone and p-torr quinone, and phenyl-alpha-naphthylamine, Although sulfur compounds, such as 4,4'-thiobis (6-t-butyl-3-methyl phenol) and 2,2'-Thiobis (4-methyl-6-t-butylphenol), can be raised, it is not limited to these. In order to assist crosslinking reaction with these photoactive compounds, said hardening agent which reacts to an epoxy group with heating may be added.

[0020]A resin composition of this invention is usually dissolved and used for a solvent. As a solvent, especially if resin and a cross linking agent are dissolved, it is not limited, but toluene, xylene, ethylbenzene, trimethyl benzene, chlorobenzene, a decalin, cyclohexane, a tetralin, a methylcyclohexane, etc. can be used, for example. After performing spreading, desiccation, prebaking, etc. to a substrate which needs a solution of this resin composition, a heating cure is performed and heat resistance and solvent resistance are given. Although conditions of a heating cure change with kinds of cross linking agent to be used, as a temperature, 30 ** - 400 **, they are 100 ** - 350 ** preferably, and although it is 10 minutes - about 5 hours preferably, they are not several seconds - a day, and a thing limited to especially this as time. It is possible to perform processing of perforation of this material, etc. after prebaking or a heating cure. What in after prebaking blended a photoreaction compound and was made into photosensitivity, After irradiating a spreading side with active light through a mask and performing postbake if needed, what is the method of performing development and rinse and blended a nonphotosensitive cross linking agent, After forming a pattern in resist using resist, a desired pattern can be created by etching with a solvent. When processing it after a heating cure, a pattern can be formed in direct materials by the exposure of an excimer laser etc.

[0021]An insulating material obtained using a resin composition of this invention is used, for example as an exaggerated coating material or layer insulation materials, such as electronic devices, such as a semiconductor device, a light emitting diode, and various memories, a hybrid IC, MCM, a printed-circuit board or a display piece. For example, it may be used as interlayer insulation films, such as a multilayered circuit board of an electronic circuit, a multilayer may be [but / much more] sufficient as this interlayer insulation film again, and 100 micrometers or less of the thickness is usually 50 micrometers or less. As how to use exaggerated coating material and layer insulation material, after applying to a substrate, for example, perforation etc. are processed as mentioned above if needed, and a heating cure gives heat resistance and solvent resistance. Multilayering is also possible by repeating this operation. As for an insulation film obtained by this, insulation resistance water absorption 0.1% or less usually $10^{15} - 10^{17}$ omega/cm, It is 2.3-2.6, and 0.0001 to about 0.01, respectively, and compared with an epoxy resin and polyimide resin which are the insulating materials used conventionally, a dielectric constant of 1 MHz and a dielectric dissipation factor are low water absorption, and are excellent in electrical insulating characteristics, such as a lower dielectric constant. On the other hand, even if it contacts a pattern which is equivalent to the conventional insulating material as for heat resistance, and was formed to 300 ** solder for 1 minute, Abnormalities, such as sagging of a pattern, collapse or a blister, are not accepted, and that of crack resistance to various solvents are good, and their adhesion with inorganic materials, such as silicon, or metal is also good. An insulating material of this invention has substantially low absorptivity as compared with the conventional insulating material, and it is useful for improvement in the reliability of a semiconductor device and electronic parts, and has a big merit in simplification of a manufacturing process of a semiconductor device and electronic parts by using what has especially photosensitivity. Although polyimide resin is generally well used as an insulating material between thin film layers, and heat resistance of polyimide resin is high, generally a dielectric constant is 3.5 or more, and water absorption is 1% or more. On the other hand, an insulator layer between thin film layers formed by an insulating material of this invention is 2.6 or less dielectric constant, and since water absorption is also 0.1% or less, it has a big merit for improvement in the speed of an electronic circuit, and densification. A reference example, an example, and a comparative example are given to below, and this invention is explained to it still more concretely. Epoxy oxygen content of each resin

was measured in $^1\text{H-NMR}$.

[0022]The reference example 16-methyl-1,4:5,8-dimethano- 1, 4, 4a, 5, 6, 7, and 8, thermoplastic norbornene system resin which hydrogenated and acquired a ring-opening-polymerization object which carried out ring opening polymerization of the 8a-octahydronaphthalene (MTD), and manufactured it by a publicly known method [glass transition temperature of 152 **, about 100% of a hydrogenation rate: Number average molecular weight about 28,000(polystyrene conversion)] 50 weight sections, allyl-glycidyl-ether 10 weight section, and 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3 Five weight sections are mixed, By carrying out melt kneading at 260 ** using a twin screw extruder with the 30-mm venting device in diameter, 51 weight sections were obtained for epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin (cord No.A). Glass transition temperature of this resin A was 154 ** in glass transition temperature, and was the number average molecular weight 26,000 [about] (polystyrene conversion). Epoxy oxygen weight content measured in $^1\text{H-NMR}$ of this resin A was 0.44% in a polymer weight reference.

[0023]Thermoplastic norbornene system resin 50 weight section used by the reference example 2 reference example 1, 5,6-epoxy-1-hexene 6 weight section and JIKUMIRU peroxide 1.5 weight section are dissolved into cyclohexane 120 weight section, After performing 150 ** and a 3-hour reaction in an autoclave, an obtained resultant solution was poured out into isopropyl alcohol of 240 weight sections, and a resultant was solidified. Vacuum drying of the solidified epoxy modified polymer is carried out at 100 ** for 5 hours, and it is 50 weight-section **** about epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin (cord No.B). Glass transition temperature of this resin B was 154 **, and was the number average molecular weight 27,000 [about] (polystyrene conversion). Epoxy oxygen weight content of this resin B was 0.63% in a polymer weight reference.

[0024]A random addition copolymer of reference example 3 ethylene and MTD [An ethylene presentation of 50%, glass transition temperature of 141 **, the number average molecular weight 30,000 (polystyrene conversion)] 50 weight sections, allyl-glycidyl-ether 10 weight section, and 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3 Five weight sections are mixed, By carrying out melt kneading at 260 ** using a twin screw extruder with a venting device 30 mm in diameter, glass transition temperature of this resin C was 140 **, and a number average molecular weight was about 28,000 (polystyrene conversion). Epoxy group oxygen weight content of this resin C was 0.40% in a polymer weight reference. Epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin (cord No.C) 51 weight section was obtained. Glass transition temperature of this resin C was 140 ** and the number average molecular weight 28,000 (polystyrene conversion). Epoxy oxygen weight content of this resin C was 0.40% in a polymer weight reference.

[0025]Thermoplastic saturation norbornene system resin which carried out ring opening polymerization of the mixed monomer (MTD/DCP=70 / 30 mole ratios) of reference example 4MTD and a dicyclopentadiene (DCP), and manufactured it and which was obtained by carrying out ring breakage copolymerization [Glass transition temperature of 133 **, about 100% of a hydrogenation rate, the number average molecular weight 27,000 (polystyrene conversion)] 50 weight sections, 5,6-epoxy-1-hexene 6 weight section, and JIKUMIRU peroxide 1.5 weight section were dissolved into cyclohexane 120 weight section, and a reaction was performed at 150 ** in an autoclave for 3 hours. An obtained resultant solution was poured out into isopropyl alcohol of 240 weight sections, and a resultant was solidified. Subsequently, vacuum drying of this resultant was carried out at 100 ** for 5 hours, and epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin (cord No.D) 50 weight section was obtained. Glass transition temperature of this resin D was 135 **, and was the number average molecular weight 26,000 (polystyrene conversion). Epoxy oxygen weight content of this resin D was 0.75% in a polymer weight reference.

[0026]Thermoplastic norbornene system resin which obtained them by a publicly known method by carrying out random addition copolymerization of reference example 5MTD, ethylene, and the 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) [Mole-ratio presentation MTD / ethylene / ENB=45/50 / 5 mole ratios, glass transition temperature of 140 **, the number average molecular weight 30,000 (polystyrene conversion)] Ten weight sections were dissolved in chloroform 100 weight section. Peracetic acid solution 1 weight section was supplied to this solution 30%, and it reacted to it at 40 ** for 3 hours. After supplying pure water 100 weight section to reaction mixture after ending reaction and agitating for 10 minutes at 30 **, it was neglected for 20 minutes at 30 **. Liquids were separated and reaction mixture took out a lower layer chloroform layer. This solution was poured out

into isopropanol of 500 weight sections, and was solidified. Vacuum drying of the solidified resultant was carried out at 100 °C for 5 hours, and epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin (cord No.E) was obtained. Glass transition temperature of this resin E was 140 °C and the number average molecular weight 30,000 (polystyrene conversion). Epoxy oxygen weight content of this resin E was 0.42% in a polymer weight reference.

[0027]

[Example]

When epoxy denaturation thermoplastics A30 weight section and 4,4'-screw azide benzal (4-methyl) cyclohexanone 1.2 weight section which were obtained by the example 1 reference example 1 were dissolved into the xylene 100 weight section, it became a uniform solution, without producing a precipitate.

<Measurement of water absorption> Membranes were formed by the cast method from this solution, and, subsequently the film of after-desiccation about 10-micrometer thickness was obtained. The cure was performed for this film at 250 °C in nitrogen for 3 hours. The water absorption of this film was 0.02%. Water absorption asked for the percentage to the mass of the specimen before flood of the mass which increased the specimen after being flooded for 24 hours according to JIS K6911.

<Formation (1) of an overcoat film> The aforementioned solution was applied with the spin coat method on the silicon wafer in which aluminum wiring was formed on the SiO₂ film of 4000A

thickness, it prebaked for 60 seconds at 90 °C, and the 3.3-micrometer-thick coat was obtained on aluminum wiring. 250 °C and a 3-hour heating cure were performed for this sample under nitrogen, and the overcoat film of 3 micrometers of thickness was formed.

<Measurement of adhesion> When the adhesion with an overcoat layer, aluminum, and SiO₂ was investigated in the grid peel test, it was good at 100/100. The grid peel test put in the break of 11 every direction each at intervals of 1 mm by the cutter from on the coat, built 100 grids of 1 mm around, stuck cellophane adhesive tape on it, and performed this adhesive tape by the method of exfoliating in a direction 90 degrees. The number which remained among the grids of 100 pieces is counted.

[0028]<Solvent resistance and chemical-resistant examination> On the aforementioned overcoat layer, hang down acetone, isopropanol, xylene, N,N-dimethylformamide, a 50% NaOH aqueous solution, and 10% chloride, respectively, neglect it for 10 minutes, and it ranks second, When the overcoat layer surface was observed after removing each solvent or medicine, the dissolution, a crack, swelling, etc. were accepted at all with neither of the solvents.

<Solder heat resistance examination> Even if it contacted 300 °C solder for 1 minute, the abnormalities of appearance, such as blistering, were not accepted.

<Durability test> Although the silicon wafer in which the aforementioned overcoat film was formed was neglected on condition of 90 °C and 95% humidity for 1000 hours, the abnormalities of appearance, such as blistering, the corrosion of aluminum, discoloration, etc. were not accepted.

<Formation (2) of an overcoat film> The solution prepared above was applied with the spin coat method on the wafer in which copper interconnect was formed on the polyimide film of 10-micrometer thickness, it prebaked for 60 seconds at 90 °C, and the 3.3-micrometer-thick coat was formed on copper interconnect. 250 °C and a 3-hour heating cure were performed for the wafer in which this coat was formed, under nitrogen, and the overcoat film of 3 micrometers of thickness was formed. Thus, about adhesion with the overcoat film, the copper interconnect, and the polyimide film which were formed, when investigated in the grid peel test, it was good at 100/100. Although this wafer was neglected on condition of 90 °C and 95% humidity for 1000 hours, corrosion, discoloration, etc. of the abnormalities of appearance, such as blistering, and copper were not accepted.

[0029]As shown in the two to example 7 table 1, the combination and the blending ratio of epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin and a hardening agent were changed, and the same processing as Example 1 was performed. The result was shown in Table 1. About "adhesion" and "the corrosion and discoloration of aluminum copper", the wafer in which the overcoat film was formed was created two kinds like Example 1, and the overall evaluation of the examination of adhesion and endurance was done and carried out, respectively. The result is shown in Tables 1 and 2.

[0030]

[Table 1]

----- example Resin KO Rack Pons Agent Water absorption A solvent-proof and - DO (weight section) (%) Chemical resistance (weight section) -----
 1 A 4,4'-screw azide benzal (30) Cyclohexanone (4-methyl) (1.2) 0.02 Good 2A 3(4)8(9)-screw (aminomethyl) 0.01 Good (30) Tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] Deccan (0.8)
 3 A alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl) 0.02 Good (30)-1,3-diisopropylbenzene (1.5)
 4 B alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl) 0.04 Good (30)-1,3-diisopropylbenzene (2.0)
 5 C alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl) 0.02 Good (30)-1,3-diisopropylbenzene (1.3)
 6 D 2,6-screw (4'-azide benzal) 0.05 Good (30)-4-methylcyclohexanone (2.5) 7 E alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl) 0.02 Good (30)-1,3-diisopropylbenzene (1.4)
 -----[0031]

[Table 2]

実施例	樹脂コード (重量部)	密着性	ハンダ 耐熱性	アルミニウム・銅の 腐食・変色
1	A (30)	良好	良好	なし
2	A (30)	良好	良好	なし
3	A (30)	良好	良好	なし
4	B (30)	良好	良好	なし
5	C (30)	良好	良好	なし
6	D (30)	良好	良好	なし
7	E (30)	良好	良好	なし

[0032]After dissolving epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin A30 weight section and 2,6-bis(4'-azide benzal)-4-methylcyclohexanone 1.5 weight section which were obtained by the example 8 reference example 1 in xylene 70 weight section, It filtered with the millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the photosensitive resin composition was obtained. After using the spinner and applying this solution on a silicon wafer, it prebaked for 90 seconds at 80 **, and the coat of 15 micrometers of thickness was obtained. After it used the test pattern mask for beer hall formation for this coat and the light intensity in 365 nm irradiated it with the ultraviolet rays of 5 mW/cm² for 30 seconds, negatives were developed using cyclohexane and a 15-50-micrometer beer hall was formed. Then, 250 ** and a 3-hour heating cure were performed under nitrogen in oven. Next, after carrying out whole surface coppering to this paint film surface and forming the copper layer of 5 micrometers of thickness in it, resist was applied and after-exposure development was performed using the mask for circuit patterns. This was dipped in ammonium persulfate solution, copper was etched, resist was exfoliated, and copper interconnect was formed. In these operations, the adhesion between a coat, a silicon wafer, and copper was good. The solution of the photosensitive resin composition used previously was again applied on the coat in which copper

interconnect was formed, the same operation as the above was repeated, and the insulating-layer two-layer and wiring layer two-layer circuit board model was created. In creation of this model, the crack generation resulting from various kinds of used solvents was not accepted (solvent resistance). Therefore, even if it gave two coats of the solution of a photosensitive resin composition, problems, such as a crack generation, were not produced in a lower layer coat. Even if the obtained circuit board contacted 300 ** solder to the insulator layer for 1 minute, abnormalities, such as exfoliation of copper interconnect and blistering, were not accepted (solder heat resistance). The bridge construction film was created using the solution of the aforementioned photosensitive resin composition, and it measured according to JIS K6911. A result is shown in Tables 3 and 4.

[0033]As shown in the nine to example 15 tables 3 and 4, the combination and the blending ratio of epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin and a photoactive substance were changed, and the same processing as Example 8 was performed. A result is shown in Tables 3 and 4.

[0034]

[Table 3]

example Resin cords Rack Pons Agent Water absorption Solvent resistance (weight section) (weight section) (%). -----, 8 A 2,6 - screw (4'-azide benzal). (30) -4 - methylcyclohexanone . (1.5) 0.02 The fitness nine A4 and 4'- screw azidostilbene 0.01 — good (30). (1.1) 10 A bisphenol A - Di- p- Torr 0.02 Good (30) Ene sulfonate (0.4) 11 A Bis(2 - nitrobenzyl oxyl 0.04 good (30) carbonyl)hexane- 1 and 6 - diamine (1.8) 12 B 2,6 - screw (4' -azide benzal) 0.04 Good (30) -4 - methylcyclohexanone (2.1) 13 A C 2,6-screw (4'-azide benzal). 0.02 good (30)-4-methylcyclohexanone . (1.3) 14 D 2,6-screw (4'-azide benzal) 0.05 Good (30)-4-methylcyclohexanone (2.5) 15 E 2,6-screw (4'-azide benzal) 0.02 Good (30)-4-methylcyclohexanone (1.5) [0035]

[Table 4]

実施例	樹脂 コード (重量部)	密着性	ハンダ 耐熱性	誘電率	誘電正接	絶縁抵抗 (Ω/cm)
8	A (30)	良好	良好	2. 3	0.0008	5×10^{16}
9	A (30)	良好	良好	2. 3	0.0008	5×10^{16}
10	A (30)	良好	良好	2. 3	0.0009	4×10^{16}
11	A (30)	良好	良好	2. 4	0.001	2×10^{16}
12	B (30)	良好	良好	2. 4	0.002	2×10^{16}
13	C (30)	良好	良好	2. 3	0.0008	5×10^{16}
14	D (30)	良好	良好	2. 5	0.002	1×10^{16}
15	E (30)	良好	良好	2. 3	0.0008	5×10^{16}

[0036]After dissolving epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin A30 weight section obtained by the example 16 reference example 1, and alpha and alpha'-bis(4-aminophenyl)-1,3-diisopropylbenzene 1.5 weight section in xylene 70 weight section, It filtered with the millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the resin composition was obtained. After using the spinner and applying this solution on a silicon wafer, it prebaked for 90 seconds at 80 **, and the coat of 15 micrometers of thickness was obtained. 250 ** and a 3-hour heating cure were performed for the silicon wafer in which the coat was formed, in oven and under nitrogen. This coat was

irradiated with the excimer laser through the mask, and the beer hall was formed. Next, after performing whole surface coppering on this surface and forming the copper layer of 5 micrometers of thickness in it, resist was applied and after-exposure development was performed using the mask for circuit patterns. This was dipped in ammonium persulfate solution, copper was etched, resist was exfoliated, and copper interconnect was formed. In these operations, the adhesion between a coat, and a silicon wafer and copper was good. On the coat in which this copper interconnect was formed, the same photosensitive resin composition as having used it previously was applied again, the same operation was repeated, and the insulating-layer two-layer and wiring layer two-layer circuit board model was created. In creation of this model, generating of the crack resulting from various kinds of used solvents was not accepted (solvent resistance). Therefore, even if it gave two coats of the solution of a resin composition, problems, such as a crack generation, were not produced in a lower layer coat. Even if the obtained circuit board contacted 300 ** solder for 1 minute, abnormalities, such as exfoliation of copper interconnect and blistering, were not accepted (solder heat resistance). The bridge construction film was created using the solution of the aforementioned resin composition, and water absorption and an electrical property (a dielectric constant, a dielectric dissipation factor, insulation resistance) were measured according to JIS K6911. A result is shown in Tables 5 and 6. [0037] As shown in the 17 to example 21 tables 5 and 6, the combination and the blending ratio of epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin and a hardening agent were changed, and the same processing as Example 16 was performed. The result was shown in Tables 5 and 6.

[0038]

[Table 5]

example Resin KO Rack Pons Agent Water absorption	
Solvent resistance - DO (weight section) (%)	(weight section)
16 A alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl) (30)-1,3-diisopropylbenzene (1.5) 0.02 Fitness 17 A 3(4)8(9)-screw (aminomethyl) 0.01 Good (30) Tricyclo [5, 2, 1, 0 ^{2, 6}] Deccan (0.8)	
18 B alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl) 0.04 Good (30)-1,3-diisopropylbenzene (2.0)	
19 C alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl) 0.02 Good (30)-1,3-diisopropylbenzene (1.3)	
20 D alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl) 0.04 Good (30)-1,3-diisopropylbenzene (2.4)	
21 E alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl) 0.02 Good (30)-1,3-diisopropylbenzene (1.4)	

[0039]

[Table 6]

実施例	樹脂 コード (重量部)	密着性	耐溶 剤性	ハンダ 耐熱性	誘電率	誘電正接	絶縁抵抗 (Ω/cm)
16	A (30)	良好	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}
17	A (30)	良好	良好	良好	2.3	0.0008	6×10^{16}
18	B (30)	良好	良好	良好	2.4	0.0015	2×10^{16}
19	C (30)	良好	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}
20	D (30)	良好	良好	良好	2.4	0.002	2×10^{16}
21	E (30)	良好	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}

[0040]When it experiments like Example 8, without blending a cross linking agent with the epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin A obtained by the comparative example 1 reference example 1, and a bilayer eye is applied, the lower layer central part has been dissolved and cratered. When 300 ** solder is made to contact for 1 minute, the portion has carried out melt deformation.

[0041]Thermoplastic norbornene system resin produced by hydrogenating the ring-opening-polymerization object of comparative example 2MTD (the glass transition temperature of 152 **) After dissolving about 100% of a hydrogenation rate, number average molecular weight abbreviation 28,000 30 weight section, and 2,6-bis(4'-azide benzal)-4-methylcyclohexanone 1.5 weight section in xylene 100 weight section, it filtered with the millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the photosensitive resin composition was obtained. When it experiments like Example 8 using this solution, a part of insulating layer has exfoliated after a heating cure. A crack goes into a lower layer in the case of etching of a copper layer.

[0042]After dissolving example 22 epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin A30 weight section and 2,6-bis(4'-azide benzal)-4-methylcyclohexanone 1.5 weight section in xylene 100 weight section, It filtered with the millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the solution of the photosensitive resin composition was created. After using the spinner and applying this solution on a silicon wafer, it prebaked for 90 seconds at 80 **, and the coat of 5 micrometers of thickness was formed. After irradiating [on / this coat] with the ultraviolet rays of light intensity 5 mW/cm^2 for 30 seconds on the wavelength of 365 nm using the test pattern by Toppan Printing Co., Ltd., when negatives were developed using cyclohexane, a 5-micrometer pattern was able to be resolved. The heating cure was performed at 250 ** in oven and under nitrogen for 3 hours. When the silicon wafer in which the pattern was formed was heated at 300 ** in oven and under nitrogen for 1 hour, who of a pattern and film decrease were not seen. Adhesion (grid peel test 100 / 100= fitness) with a substrate, water absorption, and a dielectric constant were measured like the above. A result is shown in Tables 7 and 8.

[0043]As shown in the 23 to example 27 tables 7 and 8, the combination and the blending ratio of epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin and a photoactive substance were changed, and the same processing as Example 22 was performed. A result is shown in Tables 7 and 8.

[0044]

[Table 7]

----- example Resin KO Rack Pons Agent Water absorption

Adhesion - DO (weight section) (%)
(Weight section)

----- 22 A 2,6 - screw (4'-azide benzal) (30) -4 -
 methylcyclohexanone (1.5) 0.02 fitness 23 A 4,4'- Screw azidostilbene 0.02 Good (30) (1.1)
 24 B 2,6 - screw (4'-azide benzal) 0.02 Good (30) -4 - methylcyclohexanone (1.5)
 25 C 2,6 - screw (4'-azide benzal) 0.02 Good (30) -4 - methylcyclohexanone (1.5)
 26 D 2,6 - screw (4'-azide benzal) 0.03 Good (30) -4 - methylcyclohexanone (1.5)
 27 E 2,6-screw (4'-azide benzal) 0.03 Good (30)-4-methylcyclohexanone (1.4) [0045]
 [Table 8]

実施例	樹脂 コード (重量部)	誘電率	解像性 (μm)	耐熱性 (300℃/1Hr)
22	A (30)	2.3	5	パターンのだれ、 膜減りなし
23	A (30)	2.3	5	パターンのだれ、 膜減りなし
24	B (30)	2.3	5	パターンのだれ、 膜減りなし
25	C (30)	2.3	5	パターンのだれ、 膜減りなし
26	D (30)	2.4	5	パターンのだれ、 膜減りなし
27	E (30)	2.4	5	パターンのだれ、 膜減りなし

[0046]After dissolving example 28 epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin A30 weight section and alpha and alpha'-dibromo-p-xylene 0.3 weight section in xylene 100 weight section, it filtered with the millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the solution of the photosensitive resin composition was created. After using the spinner and applying this solution on a silicon wafer, it prebaked for 90 seconds at 80 **, and the coat of 5 micrometers of thickness was formed. After irradiating [on / this coat] with the ultraviolet rays of light intensity 5 mW/cm² for 30 seconds on the wavelength of 365 nm using the test pattern by Toppan Printing Co., Ltd., when negatives were developed using cyclohexane, a 6-micrometer pattern was able to be resolved. The heating cure was performed at 250 ** in oven and under nitrogen for 3 hours. When the silicon wafer in which the pattern was formed was heated at 300 ** in oven and under nitrogen for 1 hour, who of a pattern and film decrease were not seen. Adhesion (grid peel test 100 / 100= fitness) with a substrate, water absorption, and a dielectric constant were measured like the above. A result is shown in Tables 9 and 10.

[0047]As shown in the 29 to example 30 tables 9 and 10, the combination and the blending ratio of epoxy denaturation thermoplasticity norbornene system resin and a photoactive substance were changed, and the same processing as Example 22 was performed. A result is shown in Tables 9 and

10.

[0048]

[Table 9]

----- example Resin Rack Pons Agent Water absorption

Adhesion Cord (weight section) (%)

(Weight section)

----- 28 Aalpha, alpha' - Dibromo- P-xylene 0.02 Good (30)

(0.3)

29 A bisphenol A - Di- p- Torr 0.03 Good (30) Ene sulfonate (0.4)

30 B Bis(2 - nitrobenzyl oxyl 0.02 good (30) carbonyl)hexane- 1,6 - JI Amine (2.0)

-----[0049]

[Table 10]

実施例	樹脂コード (重量部)	誘電率	解像性 (μm)	耐熱性 300℃/1Hr
28	A (30)	2.3	6	パターンのだれ、 膜減りなし
29	A (30)	2.4	6	パターンのだれ、 膜減りなし
30	B (30)	2.4	6	パターンのだれ、 膜減りなし

[0050]After dissolving ring-opening-polymerization object [glass-transition-temperature [of 160 **] and number average molecular weight 21,000 [about] (polystyrene conversion)] 30 weight section of comparative example 3MTD, and 2,6-bis(4'-azide benzal)-4-methylcyclohexanone 1.5 weight section in xylene 80 weight section, It filtered with the millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the solution of the photosensitive resin composition was created. After using the spinner and applying this solution on a silicon wafer, it prebaked for 90 seconds at 80 **, and the coat of 5 micrometers of thickness was obtained. After light intensity irradiated [on / this coat] with the ultraviolet rays of 5 mW/cm² for 30 seconds on the wavelength of 365 nm using the test pattern mask by Toppan Printing Co., Ltd., when negatives were developed using cyclohexane, a 5-micrometer pattern was able to be resolved. 250 ** and a 3-hour heating cure were performed under nitrogen in oven. Film decrease was observed when the silicon wafer in which the pattern was formed was heated at 300 ** in oven and under nitrogen for 1 hour.

[0051]Thermoplastic norbornene system resin produced by hydrogenating the ring-opening-polymerization object of comparative example 4MTD (the glass transition temperature of 152 **) After dissolving about 100% of a hydrogenation rate, number average molecular weight abbreviation 28,000 30 weight section, and 2,6-bis(4'-azide benzal)-4-methylcyclohexanone 1.5 weight section in xylene 100 weight section, it filtered with the millipore filter with the aperture of 0.22 micrometer, and the solution of the photosensitive resin composition was obtained. After using the spinner and applying this solution on a silicon wafer, it prebaked for 90 seconds at 80 **, and the coat of 5 micrometers of thickness was obtained. After light intensity irradiated [on / this coat] with the ultraviolet rays of 5 mW/cm² for 30 seconds on the wavelength of 365 nm using the test pattern mask by Toppan Printing Co., Ltd., when negatives were developed using cyclohexane, a 5-micrometer pattern was able to be resolved. 250 ** and a 3-hour heating cure were performed under nitrogen in oven. Film decrease was observed when the silicon wafer in which the pattern was formed was heated at 300 ** in oven and under nitrogen for 1 hour.

[0052]Hereafter, the embodiments of this invention are enumerated.

1. Insulating material containing resin composition characterized by containing cross linking agent in

range of one to 20 weight section preferably 0.1 to 30 weight section to epoxy group content cyclic olefin system resin 100 weight section, its bridge construction thing, and them.

2. In insulating material containing said resin composition of 1, its bridge construction thing, and them, The insulating material containing the resin composition which is the epoxy group content thermoplastic norbornene system resin produced by epoxy group content cyclic olefin system resin introducing an epoxy group into thermoplastic norbornene system resin, its bridge construction thing, and them.

3. In insulating material containing said resin composition of 1 or 2, its bridge construction thing, and them, The insulating material containing the resin composition which is a hydrogenation thing of the ring breakage (**) polymer produced by thermoplastic norbornene system resin carrying out the ring breakage (**) polymerization of a kind of norbornene type monomer at least, its bridge construction thing, and them.

4. In insulating material containing said resin composition of 1, 2, or 3, its bridge construction thing, and them, The insulating material in which thermoplastic norbornene system resin contains at least the resin composition which is a hydrogenation thing of the addition (**) polymer of a kind of norbornene type monomer and a copolymerizable unsaturated monomer, or a ** (**) polymer, its bridge construction thing, and them.

5. In insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, or 4, its bridge construction thing, and them, The insulating material in which thermoplastic norbornene system resin contains at least the resin composition which is a hydrogenation thing of the addition (**) polymer of a kind of norbornene type monomer, or a ** (**) polymer, its bridge construction thing, and them.

6. In insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, 4, or 5, its bridge construction thing, and them, The insulating material containing the resin composition which is the ring breakage (**) polymer produced by thermoplastic norbornene system resin carrying out the ring breakage (**) polymerization of a kind of norbornene type monomer at least, its bridge construction thing, and them.

[0053]7. In insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, 4, 5, or 6, its bridge construction thing, and them, The insulating material in which thermoplastic norbornene system resin contains at least the resin composition which is an addition copolymer of a kind of norbornene type monomer and nonconjugated diene, its bridge construction thing, and them.

8. In insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7, its bridge construction thing, and them, The insulating material in which thermoplastic norbornene system resin contains at least the resin composition which is a kind of norbornene type monomer, nonconjugated diene, and an addition copolymer with the unsaturated monomer of copolymerizable others, its bridge construction thing, and them.

9. Insulating material in which thermoplastic norbornene system resin contains resin composition which is hydrogenation thing of ring-opening-polymerization object of dimethano octahydronaphthalene, its bridge construction thing, and them in insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7, its bridge construction thing, and them.

10. In the insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9, its bridge construction thing, and them, The insulating material in which thermoplastic norbornene system resin contains the resin composition which is an addition copolymer of dimethano octahydronaphthalene and ethylene, its bridge construction thing, and them.

11. In the insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, or 10, its bridge construction thing, and them, The insulating material in which thermoplastic norbornene system resin contains the resin composition which is a ring breakage copolymer of dimethano octahydronaphthalene and a dicyclopentadiene, its bridge construction thing, and them.

12. In the insulating material containing a resin composition given in said 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, or 11, its bridge construction thing, and them, The insulating material in which thermoplastic norbornene system resin contains the resin composition which is dimethano octahydronaphthalene, ethylene, and a 5-ethylidene-2-norbornene addition copolymer, its bridge construction thing, and them.

13. The insulating material which contains the resin composition whose cross linking agent is the hardening agent or photoactive compound which demonstrates the capability with heating, its bridge construction thing, and them in the insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, or 12, its bridge construction thing, and them.

14. In the insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, or 13, its bridge construction thing, and them, The insulating material containing the resin composition which is that by which cyclic olefin system resin and/or a cross linking agent are uniformly distributed in the solvent, its bridge construction thing, and them.

15. The insulating material whose insulating material is an exaggerated coating material or a coating material between layers in the insulating material containing said resin composition of 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, or 14, its bridge construction thing, and them.

16. A formation method of the insulation film characterized by 30 ** – 400 ** of things for which a heating cure is preferably performed at 100 ** – 350 ** after performing said insulating material of 15 for spreading, desiccation, prebaking, etc. to a substrate.

The thickness obtained with the formation method of said insulation film of 16 17. 100 micrometers or less, Usually, a dielectric constant [are 50 micrometers or less and] with a water absorption [0.1% or less of], and an insulation resistance of $10^{15} - 10^{17}$ Ω/cm , and 1 MHz, the insulation film whose dielectric dissipation factors are 2.3–2.6, 0.0001–0.1, respectively.

[0054]

[Effect]The insulating material of this invention can form the thin film excellent in heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, adhesion, chemical resistance, etc. Compared with what was especially produced with conventional thermosetting resin, it is low water absorption property and electrical insulating characteristics, such as a lower dielectric constant, are also excellent, it is equivalent to the conventional thermosetting resin mold goods, and adhesion of heat resistance with inorganic materials, such as crack resistance and silicon, or metallic material to various solvents is also good. The insulating material of this invention is applicable to formation of an insulating material, especially a thin film in various fields taking advantage of the characteristics, such as the above outstanding heat resistance, solvent resistance, low water absorption property, electric insulation, and chemical resistance.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259784

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N H X		C 0 8 L 63/00	N H X
	N J M			N J M
C 0 8 G 59/34	N H U		C 0 8 G 59/34	N H U
H 0 1 B 3/40			H 0 1 B 3/40	Z
H 0 5 K 3/28			H 0 5 K 3/28	C
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 18 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-81947

(22) 出願日 平成7年(1995)3月14日

(31) 優先権主張番号 特願平6-69124

(32) 優先日 平6(1994)3月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-69125

(32) 優先日 平6(1994)3月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-185415

(32) 優先日 平6(1994)7月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

(72) 発明者 片岡 英明

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂組成物および該樹脂組成物を用いた絶縁材料

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、密着性、耐薬品性等に優れた薄膜を形成することのできるオーバコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料および該絶縁材料を構成する樹脂組成物を提供することにより、前記のような絶縁材料の問題点を解決することを目的とする。

【構成】 エポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂と架橋剤とを含有する樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂と架橋剤とを含有する樹脂組成物。

【請求項 2】 環状オレフィン系樹脂が、熱可塑性ノルボルネン系樹脂である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 架橋剤が加熱によりその能力を発揮する硬化剤または光反応性物質である請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 記載の樹脂組成物を架橋して得られた架橋物。

【請求項 5】 請求項 1、2 または 3 記載の樹脂組成物を含有することを特徴とする絶縁材料。

【請求項 6】 請求項 1、2 または 3 記載の樹脂組成物を架橋してなる絶縁材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、密着性、耐薬品性等に優れた薄膜を形成することのできる絶縁材料および該絶縁材料を構成する樹脂組成物に関し、特に各種電気機器、電子部品、半導体素子に使用される回路基板に用いるオーバコート材料あるいは層間絶縁材料および該オーバコート材料あるいは層間絶縁材料を構成する樹脂組成物に関する。但し、本発明の絶縁材料は前記のような技術分野の使用に限定されるものではなく、前記のような優れた耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、耐薬品性等の特性を生かし、種々の分野で用いることができ、特に薄膜の形成に使用される。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス産業分野における半導体、IC、ハイブリッドIC、プリント配線板、表示素子、表示部品等に使用されるオーバコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料としては、パッシベーション膜、ソルダーレジスト、メッキ用レジスト、層間絶縁材料、防湿保護膜等種々のものが知られている。これらの絶縁材料も、近年の電子部品の小型化、高密度化や高速化に伴い、より高性能化、高信頼性が望まれてきている。従来、これらの絶縁材料を構成する樹脂組成物としてはエポキシ樹脂系組成物、ポリイミド系樹脂、あるいはポリブタジエン系組成物等が知られている。しかしながら、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂は耐湿性の点で問題があり、ポリブタジエン系樹脂は、耐湿性は良好なもの耐熱性の面で問題があった。また、ソルダーレジストやメッキ用レジスト用としては、近年配線等の高密度化等に伴い、感光性を付与し微細加工が可能なものが必要とされてきている。前記のようなオーバコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料に必要な特性を満足させるため新規な材料が望まれ、耐熱性でかつ良好な電気絶縁特性を有する環状オレフィン系樹脂の利用が考えられる。しかしながら、環状オレフィン系樹脂は、熱可塑

性樹脂であるため耐熱性が必ずしも十分でないこと、シリコン等の無機材料との密着性が十分ではないこと、多層化する際に下層が溶剤で侵されてしまうことなどの問題があった。このような問題点を解決するための従来技術としては、例えばノルボルネン型モノマーとエチレンの共重合体を、硫黄架橋、有機過酸化物架橋、電子線架橋、または放射線架橋させることによって、耐熱性、耐溶剤性などを改良する方法が提案されている（特開昭62-34924号公報）。しかしながら、これらの方法は、硫黄の残留、配合液の保存安定性、多大な設備投資の必要などの点からオーバコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料への応用には問題があることが判明した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、密着性、耐薬品性等に優れた薄膜を形成することのできるオーバコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料および該絶縁材料を構成する樹脂組成物を提供することにより、前記のような絶縁材料の問題点を解決することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱可塑性ノルボルネン系樹脂で代表される環状オレフィン系樹脂にエポキシ基を導入した樹脂に架橋剤を分散させた樹脂組成物を薄膜形成後に架橋させると、環状オレフィン系樹脂の良好な電気的特性を損なうことなく、低吸水性でかつ耐熱性、耐溶剤性、電気絶縁性、密着性、耐薬品性に優れた絶縁膜が形成できること、また架橋剤として、光反応性化合物を用いることにより、さらに感光性をも付与することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の第1および第2は、エポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂に、架橋剤、さらには必要に応じて架橋助剤、その他の添加剤を配合した樹脂組成物とその架橋物に関する。本発明の第3は、前記第1および第2の組成物を含有するオーバコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料に関する。本発明の第4は、前記第1または第2の組成物を架橋してなるオーバコート材料あるいは層間絶縁材料等の絶縁材料に関する。

【0005】本発明で使用する環状オレフィン系樹脂としては、例えばノルボルネン型モノマーの重合体、ノルボルネン型モノマーと α -オレフィン類などの共重合可能な他のモノマーとのランダム付加型共重合体、およびこれらの（共）重合体の水素添加物などを挙げることができる。これら環状オレフィン系樹脂は、公知の重合法により製造することが可能であり、その重合はノルボルネン型モノマーの環内二重結合を利用した付加重合法と開環重合法とがある。以下、本発明で使用する環状オレフィン系樹脂の種類についてさらに詳細に例示する。

（a）ノルボルネン型モノマーの開環（共）重合体を水

素添加した樹脂

(b) ノルボルネン型モノマーとエチレンや α -オレフィン類との付加共重合体、または該共重合体を水素添加した樹脂

(c) ノルボルネン型モノマーを付加(共)重合させて得られるノルボルネン型モノマーの付加(共)重合体、または該付加(共)重合体を水素添加した樹脂

(d) ノルボルネン型モノマーの開環(共)重合体

(e) ノルボルネン型モノマーと非共役ジエン、および必要に応じて他のモノマーとの付加共重合体

(f) 前記(e)重合体を水素添加して得られた樹脂

前記(a)、(b)および(c)は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂であり、また前記(d)および(e)

は、分子内に炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂である。本発明の方法で用いられるエポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂は、前記のごとき環状オレフィン系樹脂に変性反応によりエポキシ基を導入することにより得ることが出来る。変性反応としては、例えば(i)前記(a)、(b)および(c)の熱可塑性飽和ノルボルネン樹脂にエポキシ基含有不飽和モノマーをグラフト反応させるか、あるいは(ii)前記(d)および(e)の分子内に炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂に過酸やヒドロパーオキシドなどのエポキシ化剤による直接エポキシ化等によって行うことができる。本発明で用いられるエポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂は、エポキシ基を分子鎖内部、側鎖または末端部に有する樹脂で、その数平均分子量(シクロヘキサンを溶媒とするGPC分析値)は、通常5000~20万、好ましくは8000~10万のものであり、エポキシ基の含有量は、エポキシ基の酸素重量を基準として、ポリマーあるいは樹脂重量基準で、0.05~5重量%、好ましくは、0.1~3重量%の割合である。以下に前記エポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂の製造方法をさらに詳細に説明する。

【0006】(i) エポキシ基含有不飽和モノマーのグラフト化

まず、以下の各種方法により熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を製造する。

(a) 公知の開環重合法により、チタンやタングステン化合物を触媒として、上記の少なくとも一種のノルボルネン型モノマーを開環(共)重合して開環(共)重合体を製造し、次いで通常の水素添加方法により前記開環

(共)重合体中の炭素-炭素二重結合を水素添加して熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を製造する。

(b) 少なくとも一種のノルボルネン型モノマーとエチレンや α -オレフィン類などの不飽和モノマーとを、遷移金属化合物(例えばチタン化合物)/アルミニウム化合物系触媒等を用いて公知の方法により付加共重合して共重合体を得、必要があれば該共重合体を水素添加して熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を製造する。

(c) 少なくとも一種のノルボルネン型モノマーを遷移金属化合物(例えばチタン化合物)/アルミニウム化合物系触媒あるいはパラジウム系の触媒などを用いて、公知の方法にて付加(共)重合して付加(共)重合体を製造し、必要に応じて得られた付加(共)重合体を水素添加して熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を製造する。前記(b)および(c)の(共)重合体は、使用するノルボルネン型モノマーの種類によっては、分子内に炭素-炭素二重結合が存在するが、その場合には、(共)重合後に水素添加して飽和させる。これらの樹脂における水素添加率は、耐熱性や耐光劣化性の観点から、通常、90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上である。

【0007】前記のようにして製造した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂(a)、(b)または(c)に、エポキシ基含有不飽和モノマーをグラフト反応させてエポキシ基を導入する。グラフト反応は、パーオキシド等のラジカル発生剤を用いて、溶液中で樹脂とエポキシ基含有不飽和モノマーとを反応させる方法(溶液法)、あるいは樹脂とエポキシ基含有不飽和モノマーとラジカル発生剤とを熔融混練して反応させる方法(熔融法)により行うことができる。

(ii) 直接エポキシ化

(d) 少なくとも一種のノルボルネン型モノマーを開環(共)重合して得られる開環(共)重合体、および

(e) 少なくとも一種のノルボルネン型モノマーと非共役ジエン、および必要に応じて他の共重合可能な不飽和モノマーとを共重合して得られる付加共重合体は、分子内に炭素-炭素二重結合を有している。これらの熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂にエポキシ化剤を作用させることにより、エポキシ基を導入することができる。この際用いるエポキシ化剤としては過酸類、およびヒドロパーオキシド類をあげることができる。過酸類としては、例えば、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸などがある。このうち、過酢酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、安定度も高いので好ましいエポキシ化剤である。ヒドロパーオキシド類としては、過酸化水素、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド等がある。エポキシ化反応は公知の方法にて行うことができ、これにより目的のエポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂を得ることができる。

【0008】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂を製造するために使用する環状オレフィン系モノマーとしては、特開平3-14882、特開平3-122137、特開平2-227424、特開平2-276842号公報に開示されているノルボルネン型モノマーを挙げることができる。ノルボルネン型モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノシクロペンタジエ

ノナフタレン、シクロペンタジエンの3～4量体、シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物；これらノルボルネン型化合物のアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体；置換または非置換ノルボルネン型化合物のハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換誘導体等を挙げることができる。ノルボルネン型モノマーとしては、より具体的には、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン；ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン；6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-シクロペンタジエノナフタレン、6-エチリデン-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-ビリジル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノナフタレン、1, 4:5, 10:6, 9-トリメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-デカヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノアントラセン；1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノナフタレンなどを挙げることができる。これらのノルボルネン型モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの中でも6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン(MTD)などのジメタノオクタヒドロナフタレン類、ジシクロペンタジエン(DCP)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、およびこれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0009】前記ノルボルネン型モノマーと共重合可能

な不飽和モノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-イコセン等の α -オレフィン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンなどの脂環式オレフィン、スチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン等の非のノルボルネン型脂環式オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、1, 5-ヘキサジエン、ノルボルナジエンのような非共役ジエン；2-プロベニル-2, 5-ノルボルナジエン、1, 3, 5-オクタトリエン、1, 4, 9-デカトリエンのようなトリエン類などを例示することができる。なお、ノルボルネン型モノマー／非共役ジエンの付加共重合体あるいはノルボルネン型モノマー／非共役ジエン／その他の不飽和モノマーの付加共重合体を製造する場合、前記のごとき非共役ジエンに代えてノルボルネン型の非共役ジエンを用いることもできる。このようなノルボルネン型の非共役ジエンとしては、例えば5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネンなどを挙げることができる。したがって、前記のごとき付加共重合体(e)としては、例えばMTD/ENB/エチレン共重合体なども包含される。ノルボルネン型モノマーとこれら不飽和モノマーとを共重合する場合、これらの不飽和モノマーの使用量は、不飽和モノマーの種類や生成する共重合の物性などに応じて適宜定めることができる。例えば不飽和モノマーとしてエチレンを使用する場合には、エチレンの使用量は、通常80モル%以下、好ましくは70モル%以下、より好ましくは60モル%以下である。エチレン以外の不飽和モノマーを分子量調節や樹脂の改質のために共重合させる場合には、これらの不飽和モノマーは、通常30モル%以下、好ましくは20モル%以下、より好ましくは10モル%以下の割合で使用する。

【0010】エポキシ基含有不飽和モノマーとしては、具体的には、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジル等の不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル；マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ブテントリカルボン酸、エンド-シス-ビスシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-

5-エン-2, 3-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ポリカルボン酸のモノグリシジルエステルあるいはポリグリシジルエステル類；アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、o-アリルフェノールのグリシジリエーテル、m-アリルフェノールのグリシジリエーテル、p-アリルフェノールのグリシジリエーテル、イソプロベニルフェノールのグリシジリエーテル、o-ビニルフェノールのグリシジリエーテル、m-ビニルフェノールのグリシジリエーテル、p-ビニルフェノールのグリシジリエーテル等の不飽和グリシジリエーテル類；2-(o-ビニルフェニル)エチレンオキシド、2-(p-ビニルフェニル)エチレンオキシド、2-(o-アリルフェニル)エチレンオキシド、2-(p-アリルフェニル)エチレンオキシド、2-(o-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(p-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(o-アリルフェニル)プロピレンオキシド、2-(p-アリルフェニル)プロピレンオキシド、p-グリシジルスチレン、3, 4-エポキシ-1-ブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アリル-2, 3-エポキシシクロペンチルエーテル等が例示される。

【0011】本発明のエポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂としては、上記の種々の方法によるエポキシ含有環状オレフィン系樹脂を単独で、あるいは組み合わせて使用することができ、また、エポキシ含有環状オレフィン系樹脂とエポキシを含まない環状オレフィン系樹脂との混合物であっても良い。またこれらのエポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂は、エポキシ基以外にも水酸基、エステル基、有機ケイ素基、カルボン酸基等の官能基を含有していても良く、所望により、フェノール系やリン系等の老化防止剤；フェノール系等の熱劣化防止剤；ベンゾフェノン系などの紫外線安定剤；アミン系等の帯電防止剤；等の各種添加剤を添加しても良い。さらに、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム、フィラー等を混合して用いることもできる。

【0012】②架橋剤

本発明でエポキシ基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂を架橋させるために用いられる架橋剤は、一般に架橋剤として知られているものであり、例えば加熱によりその能力を発揮する硬化剤や光反応性物質などを用いることができる。また、このような架橋剤に適した硬化剤や増感剤のような架橋助剤を添加することもできる。加熱によって、エポキシ基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂を架橋反応させる硬化剤は、エポキシ樹脂硬化剤として脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳

香族ポリアミン、ビスアジド、酸無水物、ジカルボン酸、多価フェノール、ポリアミドなどが挙げられる。このような硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン；ジアミノシクロヘキサン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカン；1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環族ポリアミン；4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類；4, 4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチル-シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベンなどのビスアジド；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂等の酸無水物類；フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸等のジカルボン酸類；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等の多価フェノール類；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミントレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；等が挙げられる。これらは、一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。これらの中でも、脂肪族系ポリアミン、芳香族系ポリアミンが、均一に分散させやすく好ましい。また、必要に応じて硬化助剤を配合して、架橋反応の効率を高めることも可能である。前記硬化剤の配合量は、とくに制限はないものの、架橋反応を効率良く行わしめ、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲で使用される。硬化剤の量が少なすぎると架橋が起こりにくく、十分な耐溶剤性、耐熱性を得ることができず、また多すぎると架橋した樹脂の電気特性、耐水性、耐湿性などの特性が低下するため好ましくない。また、硬化助剤

としては、ビリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、イミダゾール類等のアミン類などが例示され、硬化速度の調整を行ったり、架橋反応の効率をさらに良くする目的で添加される。硬化助剤の配合量は、とくに制限はないものの、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲で使用される。

【0013】エポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂に、硬化剤あるいは必要に応じて硬化助剤を均一に分散する方法としては、樹脂溶液中で混合し、溶解・分散させて溶媒を除去する方法、樹脂が熔融した状態で混合・分散させる方法などがある。また、これらの熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物の使用方法としては、樹脂溶液をキャストしてフィルムとしたり、架橋しない温度または架橋速度が十分に遅い温度で熔融したりして使用する。樹脂溶液の溶媒は、樹脂を溶解するものである限り特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、デカリン、テトラリンなどを用いることができる。なお、樹脂を溶解させて硬化剤を添加する方法においては、架橋反応が起こらない温度で熔融・混合・分散ができなければならない。樹脂溶液に添加する方法においても、溶媒を除去するために加熱する場合、架橋が起こらないように温度設定する必要がある。これらのエポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂組成物は、フィルムなどの所望の形状に成形した後、室温以上の加熱により架橋物とすることができる。最適の条件は硬化剤の種類によって異なるが、温度としては30℃~400℃、好ましくは100℃~350℃であり、時間としては数秒~1日、好ましくは10分~5時間程度であるが、特にこれに限定されるものではない。

【0014】本発明においては、架橋剤として光反応性化合物を用いることができる。ここでいう光反応性化合物とは、g線、h線、i線等の紫外線、遠紫外線、x線、電子線等の活性光線の照射により、該環状オレフィン樹脂と反応し、架橋化合物を生成する物質であれば特に限定されるものではないが、例えば、芳香族系ビスアジド化合物、光アミン発生剤や光酸発生剤等が挙げられる。以下、芳香族系ビスアジド化合物、光アミン発生剤および光酸発生剤について具体的に説明する。

(i) 芳香族系ビスアジド化合物

芳香族系ビスアジド化合物の具体例としては、4, 4'-ジアジドカルボン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン、4, 4'-ジアジドジフェニル、2, 2'-ジアジドスチルベン、4, 4'-ジアジド-3, 3'

-ジメチルジフェニル、2, 7-ジアジドフルオレン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン等が代表例として挙げられる。これらは、一種でも二種以上組み合わせても使用できる。

(ii) 光アミン発生剤

光アミン発生剤の具体例としては、芳香族アミンあるいは脂肪族アミンのo-ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメート体等が例示され、具体的には、アニリン、シクロヘキシルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラアミン、1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンなどのo-ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメート体が挙げられる。これらは、一種でも二種以上組み合わせても使用できる。

【0015】(iii) 光酸発生剤

光酸発生剤とは、活性光線の照射によって、ブレンステッド酸あるいはルイス酸を生成する物質であって、例えばオニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α -スルホニル-ジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物等が挙げられる。オニウム塩の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラールキル基、芳香族基、ヘテロ環状基を有するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩等が挙げられる。これらオニウム塩の対アニオンの具体例としては、対アニオンを形成できる化合物であれば、特に限定されるものではないが、ホウ素酸、砒素酸、磷酸、アンチモン酸、スルホン酸、カルボン酸、あるいはこれらのハロゲン化物が挙げられる。ハロゲン化有機化合物は、有機化合物のハロゲン化物であれば特に制限はなく、各種の公知の化合物が可能であって、具体例としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリアゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、その他のハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド系化合物などの各種化

合物が挙げられる。

【0016】さらにハロゲン化有機化合物として、トリ
ス(2, 3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス
(2, 3-ジブromo-3-クロロプロピル)ホスフェート、
クロロテトラブロモエタン、ヘキサクロロベンゼン、
ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロデカ
ン、ヘキサブロモビフェニル、トリブロモフェニルアリ
ルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブ
ロモビスフェノールA、ビス(ブromoエチルエーテル)
テトラブロモビスフェノールA、ビス(クロロエチルエー
テル)テトラクロロビスフェノールA、トリス(2, 3-ジ
ブロモプロピル)イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒ
ドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロ
パン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-
ジブromoフェニル)プロパン等の含ハロゲン系難燃
剤、ジクロロジフェニルトリクロロエタン、ベンゼンヘ
キサクロライド、ペンタクロロフェノール、2, 4, 6-
トリクロロフェニル-4-ニトロフェニルエーテル、
2, 4-ジクロロフェニル-3'-メトキシ-4'-ニ
トロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェノキシ酢
酸、4, 5, 6, 7-テトラクロロフサライド、1, 1-
ビス(4-クロロフェニル)エタノール、1, 1-ビ
ス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエ
タノール、エチル-4, 4-ジクロロベンジレート、
2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルフィ
ド、2, 4, 5, 4'-テトラクロロジフェニルスルホ
ン等の有機クロロ系農薬等も挙げられる。キノンジ
アジド化合物の具体例としては、1, 2-ベンゾキノ
ンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキ
ノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキ
ノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 2-ナフ
トキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、2, 1-
ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,
1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、
2, 1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エス
テル、その他のキノンジアジド誘導体のスルホン酸エ
ステル、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン
酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-ス
ルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジアジド-
5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノンジ
アジド-6-スルホン酸クロライド、2, 1-ナフトキ
ノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 1-ナ
フトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、2,
1-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロライド、
その他のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロ
ライド等のo-キノンジアジド化合物が挙げられる。

【0017】 α , α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン
系化合物の具体例としては、未置換、対称的にまた
は非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、
アラルキル基、芳香族基、ヘテロ環状基を有する α , α -

カルボニル- α -スルホニル-ジアゾメタン系化合物の具
体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置
換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、
芳香族基、ヘテロ環状基を有する α -カルボニル- α -ス
ルホニル-ジアゾメタンなどが挙げられる。スルホン化
合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対
称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラル
キル基、芳香族基、ヘテロ環状基を有するスルホン化
合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。有機酸エ
ステルの具体例としては、未置換、対称的にまたは非
対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラ
ルキル基、芳香族基、ヘテロ環状基を有するカルボン
酸エステル、スルホン酸エステルなどが挙げられる。
有機酸アミドの具体例としては、未置換、対称的にま
たは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、
アラルキル基、芳香族基、ヘテロ環状基を有するカル
ボン酸アミド、スルホン酸アミドなどが挙げられる。
有機酸イミドの具体例としては、未置換、対称的にま
たは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、
アラルキル基、芳香族基、ヘテロ環状基を有するカル
ボン酸イミド、スルホン酸イミドなどが挙げられる。
これらの活性光線の照射により解裂して酸を生成可
能な化合物は、単独でも2種以上混合して用いても良
い。

【0018】これらの光反応性化合物の添加量は、特に
制限はないものの、該環状オレフィン樹脂との反応を
効率良く行わしめ、現像特性を良好に維持し、かつ得
られる架橋樹脂の物性を損なわないこと及び経済性等
の面から、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して
0, 1~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲で使
用される。光反応性物質の添加量が少なすぎると環状
オレフィン樹脂との反応が起こりにくく、十分な感度、
コントラストを得ることが出来ず、また多すぎると、
架橋した樹脂部分の電気特性、耐水性、耐湿性などの
特性が低下するため好ましくない。本発明においては、
最初に前記エポキシ基を有する環状オレフィン系樹脂
と光反応性化合物よりなる感光性樹脂組成物を最初
に加熱硬化し、後に光架橋し架橋硬化物を得るとい
うことも考えられるが、この場合は、溶剤現像法にて
パターン形成ができないという問題点があり好ましく
ない。本発明の前記光架橋硬化物は、光反応性化合
物が活性光線の照射により前記エポキシ基を有する
環状オレフィン系樹脂のエポキシ基ではない部分と主
に、あるいは一部のエポキシ基と反応して架橋し、感
光性が付与され、また該光架橋硬化物は、加熱によ
りエポキシ基を含めて前記エポキシ基を有する環状
オレフィン系樹脂との反応がさらに進み耐熱性が向
上するのではないかと推測される。

【0019】本発明の感光性樹脂組成物には、所望に
応じて増感剤、保存安定剤などを添加することができる。
増感剤の例としては、ベンゾフェノン、アントラキノ

ン、1, 2-ナフトキノ、1, 4-ナフトキノ、ベンズアントロン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、クロラニルなどのカルボニル化合物、ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2-ニトロフルオレンなどのニトロ化合物、アントラセン、クリセンなどの芳香族炭化水素、ジフェニルジスルフィドなどのイオウ化合物、ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレンなどの窒素化合物などを挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。また保存安定剤の例としては、ヒドロキノ、メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどのヒドロキシ芳香族化合物、ベンゾキノ、p-トルキノなどのキノ類、フェニル- α -ナフチルアミンなどのアミン類、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのイオウ化合物をあげることができるが、これらに限定されるものではない。またこれらの光反応性化合物による架橋反応を補助するために加熱によってエポキシ基と反応する前記硬化剤を添加してもよい。

【0020】本発明の樹脂組成物は、通常溶媒に溶解して使用する。溶媒としては、樹脂および架橋剤を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、デカリン、シクロヘキサン、テトラリン、メチルシクロヘキサンなどを用いることができる。この樹脂組成物の溶液を、必要とする基板に塗布、乾燥、プリベーク等を行った後、加熱キュアを行い耐熱性、耐溶剤性を付与する。加熱キュアの条件は、用いる架橋剤の種類によって異なるが、温度としては、30℃～400℃、好ましくは100℃～350℃であり、時間としては、数秒～一日、好ましくは10分～5時間程度であるが、特にこれに限定されるものではない。本材料の穴開け等の加工はプリベーク後あるいは加熱キュア後に行うことが可能である。プリベーク後の場合、光反応化合物を配合して感光性としたものは、塗布面にマスクを通して活性光線を照射し、必要に応じてポストベークを行った後、現像、リンスを行う方法で、また非感光性の架橋剤を配合したものは、レジストを用いてレジストにパターンを形成した後、溶剤にてエッチングすることによって、所望のパターンの作成を行うことができる。また、加熱キュア後に加工を行う場合は、エキシマレーザ等の照射によって直接材料にパターンを形成することができる。

【0021】本発明の樹脂組成物を用いて得られる絶縁材料は、例えば半導体素子、発光ダイオード、各種メモリー類等の電子素子や、ハイブリッドIC、MCM、プリント配線基板あるいは表示部品等のオーバコート材料あるいは層間絶縁材料として用いられる。例えば、電子

回路の多層回路基板等の層間絶縁膜として用いられ、該層間絶縁膜は一層でもまた多層でも良く、その膜厚は100μm以下、通常は50μm以下である。また、オーバコート材料、層間絶縁材料の用い方としては、例えば基板に塗布した後、必要に応じて前述のように穴開け等の加工を行い、加熱キュアによって耐熱性・耐溶剤性を付与する。また、この操作を繰り返すことによって、多層化することも可能である。これにより得られた絶縁薄膜は、通常吸水率は0.1%以下、絶縁抵抗が $10^{15} \sim 10^{17} \Omega/\text{cm}$ 、1MHzの誘電率、誘電正接がそれぞれ2.3～2.6、0.0001～0.01程度であり、従来用いられている絶縁材料であるエポキシ樹脂やポリイミド樹脂に比べて、低吸水性であり低誘電率等の電気絶縁特性に優れている。一方、耐熱性は従来の絶縁材料と同等であり形成したパターンを300℃のハンダに1分間接触させても、パターンのダレやくずれあるいはふくれ等の異常は認められず、また各種溶剤に対する耐クラック性なども良好であり、シリコン等の無機材料や金属との密着性も良好である。本発明の絶縁材料は、従来の絶縁材料に比較して吸水性が大幅に低く、半導体素子・電子部品の信頼性の向上に役立ち、特に感光性を有するものを使用することにより半導体素子・電子部品の製造プロセスの簡略化に大きなメリットを有する。さらに、薄膜層間絶縁材料としては、一般にポリイミド樹脂が良く使用されているが、ポリイミド樹脂は耐熱性は高いものの、一般に誘電率は3.5以上であり、吸水率は1%以上である。これに対し本発明の絶縁材料で形成した薄膜層間絶縁膜は誘電率2.6以下であり、吸水率も0.1%以下であることから電子回路の高速化、高密度化にとって大きなメリットを有する。以下に、参考例、実施例、比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。また各樹脂のエポキシ酸素含有量は¹H-NMRにて測定した。

【0022】参考例1

6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン(MTD)を公知の方法にて開環重合して製造した開環重合体を水素添加して得た熱可塑性ノルボルネン系樹脂〔ガラス転移温度152℃、水添率はほぼ100%：数平均分子量約28,000(ポリスチレン換算)〕50重量部とアリルグリシジルエーテル10重量部および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3 5重量部を混合し、直径30mmベント装置付二軸押出機を用いて260℃で熔融混練することによって、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂(コードNo. A)を51重量部を得た。この樹脂Aのガラス転移温度はガラス転移温度154℃で、数平均分子量約26,000(ポリスチレン換算)であった。この樹脂Aの¹H-NMRにて測定したエポキシ酸素重量含有率は、ポリマー重量基準で0.44%であった。

【0023】参考例2

参考例1にて使用した熱可塑性ノルボルネン系樹脂50重量部、5,6-エポキシ-1-ヘキセン6重量部およびジクミルパーオキシド1.5重量部をシクロヘキサン120重量部中に溶解し、オートクレーブ中にて150℃、3時間反応を行った後、得られた反応生成物溶液を240重量部のイソプロピルアルコール中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。凝固したエポキシ変性重合体を100℃で5時間、真空乾燥し、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂(コードNo. B)を50重量部得た。この樹脂Bのガラス転移温度は154℃で、数平均分子量約27,000(ポリスチレン換算)であった。この樹脂Bのエポキシ酸素重量含有率は、ポリマー重量基準で0.63%であった。

【0024】参考例3

エチレンとMTDとのランダム付加共重合体〔エチレン組成50%、ガラス転移温度141℃、数平均分子量30,000(ポリスチレン換算)〕50重量部、アリルグリシジルエーテル10重量部、及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-35重量部を混合し、直径30mmのベント装置付二軸押出機を用いて260℃で熔融混練することによって、この樹脂Cのガラス転移温度は140℃で、数平均分子量は約28,000(ポリスチレン換算)であった。この樹脂Cのエポキシ酸素重量含有率は、ポリマー重量基準で0.40%であった。エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂(コードNo. C)51重量部を得た。この樹脂Cのガラス転移温度は140℃、数平均分子量28,000(ポリスチレン換算)であった。この樹脂Cのエポキシ酸素重量含有率は、ポリマー重量基準で0.40%であった。

【0025】参考例4

MTDとジシクロペンタジエン(DCP)との混合モノマー(MTD/DCP=70/30モル比)を開環重合して製造した開環共重合して得た熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂〔ガラス転移温度133℃、水添率ほぼ100%、数平均分子量27,000(ポリスチレン換算)〕50重量部、5,6-エポキシ-1-ヘキセン6重量部、及びジクミルパーオキシド1.5重量部をシクロヘキサン120重量部中に溶解し、オートクレーブ中にて、150℃で3時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を240重量部のイソプロピルアルコール中に注ぎ、反応生成物を凝固した。次いで、該反応生成物を100℃で5時間、真空乾燥し、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂(コードNo. D)50重量部を得た。この樹脂Dのガラス転移温度は135℃で、数平均分子量26,000(ポリスチレン換算)であった。この樹脂Dのエポキシ酸素重量含有率は、ポリマー重量基準で0.75%であった。

【0026】参考例5

MTD、エチレンおよび5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)を公知の方法にてランダム付加共重合して得た熱可塑性ノルボルネン系樹脂〔モル比組成MTD/エチレン/ENB=45/50/5モル比、ガラス転移温度140℃、数平均分子量30,000(ポリスチレン換算)〕10重量部をクロロホルム100重量部に溶解した。この溶液に、30%過酢酸溶液1重量部を投入し、40℃で3時間反応した。反応終了後、純水100重量部を反応液に投入して、30℃で10分間攪拌した後、30℃で20分間放置した。反応液は分液し、下層のクロロホルム層を取り出した。この溶液を500重量部のイソプロパノール中に注ぎ、凝固させた。凝固した反応生成物を100℃で5時間、真空乾燥し、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂(コードNo. E)を得た。この樹脂Eのガラス転移温度は140℃、数平均分子量30,000(ポリスチレン換算)であった。この樹脂Eのエポキシ酸素重量含有率は、ポリマー重量基準で0.42%であった。

【0027】

【実施例】

実施例1

参考例1で得たエポキシ変性熱可塑性樹脂A30重量部と4,4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン1.2重量部をキシレン100重量部中に溶解させたところ、沈澱を生じることなく均一な溶液となった。

〈吸水率の測定〉この溶液からキャスト法により成膜し、次いで乾燥後約10μm厚みのフィルムを得た。このフィルムを窒素中にて250℃で3時間キュアを行った。このフィルムの吸水率は0.02%であった。吸水率は、JIS K6911に従って、試験片を24時間浸水した後に増加した質量の、浸水前の試験片の質量に対する百分率を求めた。

〈オーバーコート膜の形成(1)〉前記の溶液を、4000Å厚のSiO₂膜上にアルミニウム配線を形成したシリコンウエハー上にスピンコート法にて塗布し、90℃にて60秒ブリベークして、アルミニウム配線上に厚さ3.3μmの塗膜を得た。このサンプルを窒素下にて250℃、3時間加熱キュアを行い膜厚3μmのオーバーコート膜を形成した。

〈密着性の測定〉オーバーコート層とアルミ及びSiO₂との密着性は、ゴバン目剥離テストにて調べたところ100/100で良好であった。ゴバン目剥離テストは、塗膜上からカッターにより1mm間隔で縦横各11本の切れ目を入れ、1mm四方のゴバン目を100個つくり、その上にセロハン粘着テープを貼り、該粘着テープを90度方向に剥離する方法により行った。100個のゴバン目の内、残存した個数を数える。

【0028】〈耐溶剤性・耐薬品性の試験〉前記のオーバーコート層上に、それぞれアセトン、イソプロパノール

ル、キシレン、N、N-ジメチルホルムアミド、50% NaOH水溶液および10%塩酸をたらして10分間放置し、次いで、各溶剤または、薬品を除去後にオーバーコート層表面を観察したところ、いずれの溶媒でもまったく溶解、クラック、膨潤等は認められなかった。

〈ハンダ耐熱性の試験〉300℃のハンダを1分間接触させても、フクレ等の外観の異常は認められなかった。

〈耐久性試験〉前記のオーバーコート膜を形成したシリコンウエハーを90℃、95%湿度の条件で1000時間放置したが、フクレ等の外観の異常、アルミの腐食、

変色等は認められなかった。
〈オーバーコート膜の形成(2)〉前記で調製した溶液を、10μm厚のポリイミド膜上に銅配線を形成したウエハー上に、スピンコート法にて塗布し、90℃にて60秒プリベークして、銅配線に厚さ3.3μmの塗膜を形成した。この塗膜を形成したウエハーを窒素下にて250℃、3時間加熱キュアを行い、膜厚3μmのオーバ*

*ーコート膜を形成した。このようにして形成されたオーバーコート膜と銅配線及びポリイミド膜との密着性について、ゴバン目剥離テストにて調べたところ100/100で良好であった。このウエハーを90℃、95%湿度の条件で1000時間放置したが、フクレ等の外観の異常、銅の腐食や変色等は認められなかった。

【0029】実施例2～7

表1に示したように、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂及び硬化剤の組み合わせと配合割合を変更し、実施例1と同様の処理を行った。結果を表1に示した。「密着性」及び「アルミニウム・銅の腐食・変色」については、実施例1と同様にして、オーバーコート膜を形成したウエハーを2種類作成し、それぞれ密着性及び耐久性の試験を行って、総合評価した。その結果を表1および2に示す。

【0030】

【表1】

実施例	樹脂コード (重量部)	架橋剤 (重量部)	吸水率 (%)	耐溶剤・ 耐薬品性
1	A (30)	4,4'-ビスアジドベンザル (4-メチル)シクロヘキサノン(1.2)	0.02	良好
2	A (30)	3(4),8(9)-ビス(アミノメチル) トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デカン(0.8)	0.01	良好
3	A (30)	α,α'-ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン(1.5)	0.02	良好
4	B (30)	α,α'-ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン(2.0)	0.04	良好
5	C (30)	α,α'-ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン(1.3)	0.02	良好
6	D (30)	2,6-ビス(4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン(2.5)	0.05	良好
7	E (30)	α,α'-ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン(1.4)	0.02	良好

【0031】

【表2】

実施例	樹脂コード (重量部)	密着性	ハンダ 耐熱性	アルミニウム・銅の 腐食・変色
1	A (30)	良好	良好	なし
2	A (30)	良好	良好	なし
3	A (30)	良好	良好	なし
4	B (30)	良好	良好	なし
5	C (30)	良好	良好	なし
6	D (30)	良好	良好	なし
7	E (30)	良好	良好	なし

【0032】実施例8

参考例1で得たエポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂A30重量部と2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン1.5重量部をキシレン70重量部に溶解した後、孔径0.22 μ mのミリポアフィルターでろ過して感光性樹脂組成物を得た。この溶液をスピナーを使用して、シリコンウエハー上に塗布したのち、80℃で90秒間ブリベークして膜厚15 μ mの塗膜を得た。この塗膜に、ビアホール形成用のテストパターンマスクを用いて365nmでの光強度が5mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンをを用いて現像し、15～50 μ mのビアホールを形成した。その後、オープン中窒素下に250℃、3時間加熱キュアを行った。次にこの塗膜表面に全面銅メッキを行い膜厚5 μ mの銅層を形成した後、レジストを塗布し、配線パターン用のマスクを用いて露光後現像を行った。これを過硫酸アンモニウム水溶液に浸して銅のエッチングを行い、レジストの剥離を行って銅配線を形成した。これらの操作において塗膜とシリコンウエハーおよび銅との間の密着性は良好であった。銅配線を形*

*成した塗膜の上に再度、先に使用した感光性樹脂組成物の溶液を塗布し、前記と同様の操作を繰り返して、絶縁層2層、配線層2層の回路基板モデルを作成した。このモデルの作成にあたっては、使用した各種の溶剤に起因するクラック発生は認められなかった(耐溶剤性)。したがって、感光性樹脂組成物の溶液を重ね塗りしても、下層の塗膜にクラック発生などの問題は生じなかった。得られた回路基板は、絶縁膜に300℃のハンダを1分間接触させても、銅配線の剥離やフクレなどの異常は認められなかった(ハンダ耐熱性)。前記の感光性樹脂組成物の溶液を用いて架橋フィルムを作成し、JIS K 6911に従って測定した。結果を表3および4に示す。

【0033】実施例9～15

表3および4に示したように、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂及び光反応性物質の組み合わせと配合割合を変更し、実施例8と同様の処理を行った。結果を表3および4に示す。

【0034】

【表3】

実施例	樹脂コード (重量部)	架橋剤 (重量部)	吸水率 (%)	耐溶剤性
8	A (30)	2,6-ビス(4'-アジドベンザル)- 4-メチルシクロヘキサノン (1.5)	0.02	良好

21				22
9	A	4,4' - ビスアジドスチルベン	0.01	良好
	(30)	(1.1)		
10	A	ビスフェノール A- ジ- p- トル	0.02	良好
	(30)	エンスルホネート (0.4)		
11	A	ビス (2 -ニトロベンジルオキシル	0.04	良好
	(30)	カルボニル) ヘキサン- 1 , 6 -ジ		
		アミン (1.8)		
12	B	2,6 -ビス (4' -アジドベンザル)	0.04	良好
	(30)	-4 -メチルシクロヘキサノン (2.1)		
13	C	2,6-ビス (4' -アジドベンザル)	0.02	良好
	(30)	-4-メチルシクロヘキサノン (1.3)		
14	D	2,6-ビス (4' -アジドベンザル)	0.05	良好
	(30)	-4-メチルシクロヘキサノン (2.5)		
15	E	2,6-ビス (4' -アジドベンザル)	0.02	良好
	(30)	-4-メチルシクロヘキサノン (1.5)		

【0035】

* * 【表 4】

実施例	樹脂 コード (重量部)	密着性	ハンダ 耐熱性	誘電率	誘電正接	絶縁抵抗 (Ω/cm)
8	A (30)	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}
9	A (30)	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}
10	A (30)	良好	良好	2.3	0.0009	4×10^{16}
11	A (30)	良好	良好	2.4	0.001	2×10^{16}
12	B (30)	良好	良好	2.4	0.002	2×10^{16}
13	C (30)	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}
14	D (30)	良好	良好	2.5	0.002	1×10^{16}
15	E (30)	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}

【0036】実施例 16

参考例 1 で得たエポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂 A 30 重量部と α , α' -ビス (4-アミノフェニル) -1, 3-ジイソプロピルベンゼン 1.5 重量部をキシレン 70 重量部に溶解した後、孔径 0.22 μm のミリポアフィルターで濾過して樹脂組成物を得た。この溶液をスピナーを使用して、シリコンウエハー上に塗布した後、80℃で90秒間ブリベークして膜厚 15 μm の塗膜を得た。塗膜を形成したシリコンウエハーを、オーブン中、窒素下にて 250℃、3 時間加熱キュアを行

った。この塗膜にマスクを通してエキシマレーザーを照射し、ビアホールの形成を行った。次にこの表面に全面銅メッキを行い膜厚 5 μm の銅層を形成した後、レジストを塗布し、配線パターン用のマスクを用いて露光後現像を行った。これを過硫酸アンモニウム水溶液に浸して銅のエッチングを行い、レジストの剥離を行って銅配線を形成した。これらの操作において、塗膜とシリコンウエハーや銅との間の密着性は、良好であった。この銅配線が形成された塗膜上に、再度、先に使用したのと同じ感光性樹脂組成物を塗布し、同様の操作を繰り返して、

絶縁層2層、配線層2層の回路基板モデルを作成した。このモデルの作成にあたっては、使用した各種の溶剤に起因するクラックの発生は認められなかった（耐溶剤性）。したがって、樹脂組成物の溶液を重ね塗りしても、下層の塗膜にクラック発生等の問題は生じなかった。得られた回路基板は、300℃のハンダを1分間接触させても、銅配線の剥離やフクレなどの異常は認められなかった（ハンダ耐熱性）。前記の樹脂組成物の溶液を用いて架橋フィルムを作成し、JIS K6911に*

*従って、吸水率及び電気的特性（誘電率、誘電正接、絶縁抵抗）を測定した。結果を表5および6に示す。

【0037】実施例17～21

表5および6に示したように、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂及び硬化剤の組み合わせと配合割合を変更し、実施例16と同様の処理を行った。結果を表5および6に示した。

【0038】

【表5】

実施例	樹脂コード (重量部)	架橋剤 (重量部)	吸水率 (%)	耐溶剤性
16	A (30)	α, α' -ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン (1.5)	0.02	良好
17	A (30)	3(4),8(9)-ビス(アミノメチル) トリシクロ[5,2,1,0 ^{2,6}]デカン (0.8)	0.01	良好
18	B (30)	α, α' -ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン (2.0)	0.04	良好
19	C (30)	α, α' -ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン (1.3)	0.02	良好
20	D (30)	α, α' -ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン (2.4)	0.04	良好
21	E (30)	α, α' -ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン (1.4)	0.02	良好

【0039】

【表6】

実施例	樹脂 コード (重量部)	密着性	耐溶 剤性	ハンダ 耐熱性	誘電率	誘電正接	絶縁抵抗 (Ω/cm)
16	A (30)	良好	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}
17	A (30)	良好	良好	良好	2.3	0.0008	6×10^{16}
18	B (30)	良好	良好	良好	2.4	0.0015	2×10^{16}
19	C (30)	良好	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}
20	D (30)	良好	良好	良好	2.4	0.002	2×10^{16}
21	E (30)	良好	良好	良好	2.3	0.0008	5×10^{16}

【0040】比較例1

参考例1で得たエポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂Aに架橋剤を配合することなく実施例8と同様に実験を行ったところ、二層目を塗布した際に下層の中心部が溶解しへこんでしまった。また、300℃のハンダに1分間接触させたところ、その部分が熔融変形してしまっ

【0041】比較例2

MTDの開環重合体を水素添加して得られた熱可塑性ノルボルネン系樹脂（ガラス転移温度152℃、水添率ほぼ100%、数平均分子量約28,000）30重量部と2,6-ビス（4'-アジドベンザル）-4-メチルシクロヘキサノン1.5重量部をキシレン100重量部に溶解した後、孔径0.22μmのミリポアフィルターで濾過して感光性樹脂組成物を得た。この溶液を用いて実施例8と同様に実験を行ったところ、加熱キュア後に絶縁層が一部剥離してしまった。また、銅層のエッチ

【0042】実施例22

エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂A30重量部と2,6-ビス（4'-アジドベンザル）-4-メチルシクロヘキサノン1.5重量部をキシレン100重量部*

に溶解した後、孔径0.22μmのミリポアフィルターで濾過して感光性樹脂組成物の溶液を作成した。この溶液をスピナーを使用して、シリコンウエハ上に塗布した後、80℃で90秒間ブリベークして膜厚5μmの塗膜を形成した。この塗膜の上から、凸版印刷（株）製のテストパターンを用いて波長365nmで、光強度5mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンを用いて現像したところ、5μmのパターンを解像することができた。オープン中、窒素下にて、250℃で3時間加熱キュアを行った。パターンの形成されたシリコンウエハを、オープン中、窒素下に、300℃で1時間加熱したところ、パターンのだれ、膜減りは見られなかった。前記と同様にして、基板との密着性（ゴバン目剥離テスト100/100=良好）、吸水率、及び誘電率を測定した。結果を表7および8に示す。

【0043】実施例23～27

表7および8に示すように、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂及び光反応性物質の組み合わせと配合割合を変更し、実施例22と同様の処理を行った。結果を表7および8に示す。

【0044】

【表7】

実施例	樹脂コ ード (重量部)	架 橋 剤 (重量部)	吸水率 (%)	密着性
-----	--------------------	----------------	------------	-----

27

28

22	A	2,6-ビス(4'-アジドベンザル)			
(30)		-4-メチルシクロヘキサノン (1.5)	0.02	良好	
23	A	4,4'-ビスアジドスチルベン	0.02	良好	
(30)		(1.1)			
24	B	2,6-ビス(4'-アジドベンザル)	0.02	良好	
(30)		-4-メチルシクロヘキサノン (1.5)			
25	C	2,6-ビス(4'-アジドベンザル)	0.02	良好	
(30)		-4-メチルシクロヘキサノン (1.5)			
26	D	2,6-ビス(4'-アジドベンザル)	0.03	良好	
(30)		-4-メチルシクロヘキサノン (1.5)			
27	E	2,6-ビス(4'-アジドベンザル)	0.03	良好	
(30)		-4-メチルシクロヘキサノン (1.4)			

【0045】

* * 【表8】

実施例	樹脂 コード (重量部)	誘電率	解像性 (μm)	耐熱性 (300℃/1Hr)
22	A (30)	2.3	5	パターンのだれ、 膜減りなし
23	A (30)	2.3	5	パターンのだれ、 膜減りなし
24	B (30)	2.3	5	パターンのだれ、 膜減りなし
25	C (30)	2.3	5	パターンのだれ、 膜減りなし
26	D (30)	2.4	5	パターンのだれ、 膜減りなし
27	E (30)	2.4	5	パターンのだれ、 膜減りなし

【0046】実施例28

エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂A30重量部と α , α' -ジブロモ-p-キシレン0.3重量部をキシレン100重量部に溶解した後、孔径0.22 μm のミリポアフィルターで濾過して感光性樹脂組成物の溶液を作成した。この溶液をスピナーを使用して、シリコンウエハ上に塗布した後、80℃で90秒間ブリベークして膜厚5 μm の塗膜を形成した。この塗膜の上から、凸版印刷(株)製のテストパターンを用いて波長365nmで、光強度5mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサノンをを用いて現像したところ、6 μm のパターンを解像することができた。オープン中、窒素下に、250℃で3時間加熱キュアを行った。パタ※

※-ンの形成されたシリコンウエハを、オープン中、窒素下に、300℃で1時間加熱したところ、パターンのだれ、膜減りは見られなかった。前記と同様にして、基板との密着性(ゴバン目剥離テスト100/100=良好)、吸水率、及び誘電率を測定した。結果を表9および10に示す。

【0047】実施例29~30

表9および10に示すように、エポキシ変性熱可塑性ノルボルネン系樹脂及び光反応性物質の組み合わせと配合割合を変更し、実施例22と同様の処理を行った。結果を表9および10に示す。

【0048】

【表9】

実施例	樹脂 コード (重量部)	架橋剤 (重量部)	吸水率 (%)	密着性
28	A (30)	α, α' -ジブロモ-P-キシレン (0.3)	0.02	良好
29	A (30)	ビスフェノールA-ジ-p-トル エンスルホネート (0.4)	0.03	良好
30	B (30)	ビス(2-ニトロベンジルオキシル カルボニル)ヘキサン-1,6-ジ アミン (2.0)	0.02	良好

【0049】

* * 【表10】

実施例	樹脂コ ード (重量部)	誘電率	解像性 (μm)	耐熱性 300℃/1Hr
28	A (30)	2.3	6	パターンのだれ、 膜減りなし
29	A (30)	2.4	6	パターンのだれ、 膜減りなし
30	B (30)	2.4	6	パターンのだれ、 膜減りなし

【0050】比較例3

MTDの開環重合体〔ガラス転移温度160℃、数平均分子量約21,000（ポリスチレン換算）〕30重量部と2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン1.5重量部をキシレン80重量部に溶解した後、孔径0.22 μm のミリポアフィルターで濾過して感光性樹脂組成物の溶液を作成した。この溶液をスピナーを使用して、シリコンウエハー上に塗布した後、80℃で90秒間ブリベークして膜厚5 μm の塗膜を得た。この塗膜の上から、凸版印刷(株)製テストパターンマスクを用いて波長365nmで、光強度が5mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンをを用いて現像したところ、5 μm のパターンを解像することができた。オープン中窒素下にて250℃、3時間加熱キュアーを行った。パターンの形成されたシリコンウエハを、オープン中、窒素下に、300℃で1時間加熱したところ、膜減りが観察された。

【0051】比較例4

MTDの開環重合体を水素添加して得られた熱可塑性ノルボルネン系樹脂(ガラス転移温度152℃、水添率ほぼ100%、数平均分子量約28,000)30重量部と2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン1.5重量部をキシレン100重量部

に溶解した後、孔径0.22 μm のミリポアフィルターで濾過して感光性樹脂組成物の溶液を得た。この溶液をスピナーを使用して、シリコンウエハー上に塗布した後、80℃で90秒間ブリベークして膜厚5 μm の塗膜を得た。この塗膜の上から、凸版印刷(株)製テストパターンマスクを用いて波長365nmで、光強度が5mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンをを用いて現像したところ、5 μm のパターンを解像することができた。オープン中窒素下にて250℃、3時間加熱キュアーを行った。パターンの形成されたシリコンウエハを、オープン中、窒素下に、300℃で1時間加熱したところ、膜減りが観察された。

【0052】以下、本発明の実施態様を列挙する。

1. エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲で架橋剤を含有することを特徴とする樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含有する絶縁材料。
2. 前記1の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含有する絶縁材料において、エポキシ基含有環状オレフィン系樹脂が、熱可塑性ノルボルネン系樹脂にエポキシ基を導入して得られたエポキシ基含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含有する絶縁材料。

3. 前記 1 または 2 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、少なくとも一種のノルボルネン型モノマーを開環（共）重合して得られた開環（共）重合体の水素添加物である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

4. 前記 1、2 または 3 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、少なくとも一種のノルボルネン型モノマーと共重合可能な不飽和モノマーとの付加（共）重合体または該（共）重合体の水素添加物である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

5. 前記 1、2、3 または 4 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、少なくとも一種のノルボルネン型モノマーの付加（共）重合体または該（共）重合体の水素添加物である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

6. 前記 1、2、3、4 または 5 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、少なくとも一種のノルボルネン型モノマーを開環（共）重合して得られた開環（共）重合体である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

【0053】7. 前記 1、2、3、4、5 または 6 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、少なくとも一種のノルボルネン型モノマーと非共役ジエンとの付加共重合体である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

8. 前記 1、2、3、4、5、6 または 7 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、少なくとも一種のノルボルネン型モノマー、非共役ジエンおよび共重合可能なその他の不飽和モノマーとの付加共重合体である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

9. 前記 1、2、3、4、5、6 または 7 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ジメタノオクタヒドロナフタレンの開環重合体の水素添加物である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

10. 前記 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ジメタノオクタヒドロナフタレンとエチレンとの付加共重合体である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

11. 前記 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶

縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ジメタノオクタヒドロナフタレンとジシクロペンタジエンとの開環共重合体である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

12. 前記 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 または 11 記載の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ジメタノオクタヒドロナフタレンとエチレン及び 5-エチリデン-2-ノルボルネン付加共重合体である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

13. 前記 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 または 12 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、架橋剤が加熱によりその能力を発揮する硬化剤または光反応性化合物である樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

14. 前記 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 または 13 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、環状オレフィン系樹脂および／または架橋剤が溶媒中に均一に分散されているものである樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料。

15. 前記 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 または 14 の樹脂組成物、その架橋物及びそれらを含む絶縁材料において、絶縁材料が、オーバコート材料あるいは層間コート材料である絶縁材料。

16. 前記 15 の絶縁材料を基板に塗布、乾燥、ブリーク等を行った後、30℃～400℃、好ましくは 100℃～350℃で加熱キュアを行うことを特徴とする絶縁薄膜の形成方法。

17. 前記 16 の絶縁薄膜の形成方法で得られた膜厚が 100 μm 以下、通常は 50 μm 以下であり、かつ吸水率が 0.1% 以下、絶縁抵抗が $10^{15} \sim 10^{17} \Omega/\text{cm}$ 、1 MHz の誘電率、誘電正接がそれぞれ 2.3～2.6、0.0001～0.1 である絶縁薄膜。

【0054】

【効果】本発明の絶縁材料は、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、密着性、耐薬品性等に優れた薄膜を形成することができる。特に従来の熱硬化性樹脂で作製したものに比べて、低吸水性であり低誘電率等の電気絶縁特性も優れており、耐熱性は従来の熱硬化性樹脂成形品と同等であり、また、各種溶剤に対する耐クラック性やシリコン等の無機材料あるいは金属材料との密着性も良好である。また、本発明の絶縁材料は、前記のような優れた耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、耐薬品性等の特性を生かし、種々の分野で絶縁材料、特に薄膜の形成に使用することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/46		6921-4E	H 0 5 K 3/46	T
(31)優先権主張番号	特願平7-28766		(72)発明者	石月 義克
(32)優先日	平 7 (1995) 1 月 25 日			神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(33)優先権主張国	日本 (J P)			富士通株式会社内
(72)発明者	湯田 英子		(72)発明者	米田 泰博
	神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号			神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
	日本ゼオン株式会社内			富士通株式会社内
(72)発明者	神谷 重光		(72)発明者	水谷 大輔
	東京都千代田区丸の内二丁目6番1号			神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
	日本ゼオン株式会社内			富士通株式会社内
(72)発明者	山本 昌英		(72)発明者	横内 貴志男
	神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地			神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
	富士通株式会社内			富士通株式会社内